



Departamento de Química Física
Facultad de Química

**ESTUDIO DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES DE
SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA SOBRE ÁTOMOS DE
HALÓGENO**

Memoria presentada por la Licenciada

Cristina Pastoriza Otero

Para optar al grado de Doctor

Santiago de Compostela, Diciembre del 2011



FACULTADE DE QUÍMICA

D. JUAN MANUEL ANTELO CORTIZAS, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA.

Autoriza a la licenciada en Ciencias Químicas D^a. Cristina Pastoriza Otero a presentar el trabajo titulado, "ESTUDIO DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEÓFILA SOBRE ÁTOMOS DE HALÓGENO", realizado en este Departamento bajo su dirección con el cual opta al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Fdo. Juan Manuel Antelo Cortizas

Santiago de Compostela, 23 de Diciembre del 2011

A mis padres

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	11
2. INFORME BIBLIOGRÁFICO.....	21
2.1 Propiedades de los halógenos.....	23
2.2 Halógenos en disolución acuosa.....	26
2.2.1 Posibles intermedios reactivos.....	33
2.2.2 Oxidación de haluros.....	36
2.3 Ácido hipocloroso. Reactividad y reacción de descomposición.....	41
2.4 N-haloaminas.....	46
2.4.1 Especiación de N-haloaminas en disolución acuosa.....	46
2.4.2 Reactividad de las N-haloaminas.....	49
2.4.3 Formación de N-haloaminas.....	53
2.4.3.1 Cloración con N-clorosuccinimida.....	73
2.4.3.2 Cloración con tert-butilhipoclorito.....	85
2.4.3.3 Cloración con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.....	88
2.4.4 Cinética de desproporción de N-cloraminas.....	102
2.4.5 Cinética de descomposición de N-cloraminas.....	103
2.5 Relaciones de energía libre.....	105
2.5.1 Ecuación de Leffler.....	106
2.5.2 Ecuación de Brönsted.....	107
2.5.3 Ecuación de Hammett.....	107
2.5.4 Ecuación de Taft.....	108
2.5.5 Relación de Swain-Scott.....	110
2.5.6 Ecuación de Edwards.....	113
2.5.7 Relación de Ritchie.....	115
2.6 Catálisis ácido-base.....	117
2.6.1 Ley de catálisis de Brönsted.....	120

3. Resultados y discusión.....	125
3.1 Procedimiento experimental.....	127
3.1.1 Preparación de reactivos.....	127
3.1.2 Instrumental utilizado.....	136
3.1.3 Tratamiento de datos.....	136
3.2 Reacciones de formación de N-clorobencilamina con diferentes agentes clorantes.....	146
3.2.1 Reacción de cloración con hipoclorito.....	146
3.2.2 Reacción de cloración con N-clorosuccinimida.....	206
3.2.3 Reacción de cloración con tert-butilhipoclorito.....	256
3.2.4 Reacción de cloración con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.....	275
3.3 Reacciones de formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina con diferentes agentes clorantes.....	289
3.3.1 Reacción de cloración con N-clorosuccinimida.....	289
3.3.2 Reacción de cloración con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.....	314
3.3.3 Reacción de cloración con tert-butilhipoclorito.....	332
3.4 Reacciones con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.....	348
3.4.1 Reacciones de formación de N-cloraminas utilizando N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida como agente clorante.....	348
3.4.2 Reacciones de haluros con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.....	414
3.4.2.1 Reacción de N-cloro-N-metil-toluensulfonamida con bromuro....	414
3.4.2.2 Reacción de N-cloro-N-metil-toluensulfonamida con yoduro.....	433
3.4.2.3 Resumen de resultados.....	441
3.4.3 Reacción de hidrólisis de la N-cloro-N-metil-toluensulfonamida.....	442
3.5 Reacción con tert-butilhipoclorito.....	451
3.5.1 Reacción con aminas.....	451
3.5.1.1 Reacción de cloración de dimetilamina con tert-butilhipoclorito..	452
3.5.1.2 Reacción de cloración de glicina con tert-butilhipoclorito.....	458

3.5.1.3 Mecanismo de reacción.....	462
3.5.1.3.1 Reacción de dimetilamina con tert-butilhipoclorito.....	462
3.5.1.3.2 Reacción de glicina con tert-butilhipoclorito.....	466
3.5.1.4 Discusión de resultados.....	468
3.5.2 Reacción con haluros.....	474
3.5.2.1 Reacción de tert-butilhipoclorito con iones Br ⁻	474
3.5.2.2 Reacción de tert-butilhipoclorito con iones Cl ⁻	507
4. Epílogo.....	533
5. Conclusiones.....	563
Abreviaturas.....	571

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la segunda mitad del siglo XIX se puso de manifiesto la relación existente entre la ingestión de agua y la propagación de un conjunto de enfermedades, enfermedades que actualmente se conocen como enfermedades de transmisión hídrica (cólera, fiebre tifoidea, hepatitis, disentería...).

Las enfermedades hídricas componen un grupo importante de enfermedades que suelen aparecer en brotes epidémicos, alguno de ellos de graves consecuencias para amplios grupos poblacionales, y cuya particularidad común es que se transmiten por aguas contaminadas por distintos agentes biológicos (microorganismos patógenos).

Medidas como el tratamiento de aguas, saneamiento, seguridad alimentaria e higiene, han disminuido muchas infecciones hídricas como el cólera, fiebres tifoideas, disentería amebiana y bacilar, etc.

La desinfección del agua es el método más eficaz y efectivo contra las enfermedades hídricas. La desinfección es el tratamiento que debe aplicarse prioritariamente cuando el agua está contaminada, o cuando no se puede garantizar su potabilidad natural de forma permanente. Existen distintos métodos de desinfección físicos y químicos, como por ejemplo: calor y otros agentes físicos, radiación (UV, rayos X, rayos γ , ...), iones metálicos (Ag^+ ,...), ácidos y bases, productos químicos tensioactivos, oxidantes químicos (bromo, iodo, ozono, cloro...), etc.

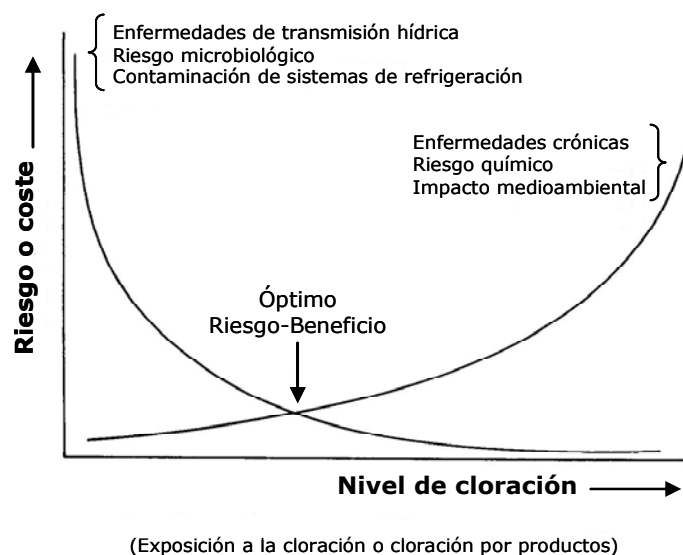
Independientemente de todo el conjunto de métodos que fueron probados con más o menos éxito, debe destacarse que desde el primer momento se fue poniendo de manifiesto la importancia del cloro o compuestos clorados como agentes desinfectantes del agua.

La cloración de forma continua del agua potable empezó en los primeros años del siglo XX, en Gran Bretaña, donde su aplicación redujo enormemente las muertes por fiebre tifoidea. Poco después ante el éxito de este tratamiento, la cloración empezó a utilizarse en EE.UU. en la ciudad de Jersey, Nueva Jersey en 1908. Pronto, la adopción de estos sistemas de tratamiento por parte de otras ciudades y pueblos en los EE.UU. dio lugar a la casi total eliminación de las enfermedades transmitidas por el agua, tales como el cólera, la fiebre tifoidea, la disentería y la hepatitis A. Con el incremento del uso del cloro para fines desinfectantes ha disminuido, de forma correspondiente, la incidencia de enfermedades transmitidas por el agua.

Las propiedades que hacen que el cloro sea el agente desinfectante más utilizado en la preparación de aguas para consumo humano son: su acción germicida de amplio espectro, su persistencia en los sistemas de distribución de agua, así como, un producto relativamente económico y fácil de manejar. El cloro y sus derivados, son los únicos desinfectantes importantes que presentan propiedades residuales duraderas; esta protección residual impide un nuevo crecimiento microbiano y previene la contaminación del agua hasta su uso por el destinatario.

Sin embargo, estos desinfectantes que contienen cloro son productos químicos que poseen una amplia capacidad oxidante y reactiva por lo que pueden reaccionar con otras especies químicas presentes en el agua a tratar dando origen a productos secundarios, algunos de los cuales tienen propiedades no deseables para la salud.

Teniendo en cuenta las ideas desarrolladas por J. Carrell Morris¹, en 1977, durante la 2nd Conference on the Environmental Impact of Water Chlorination, se puede realizar una representación donde se resume el riesgo microbiológico (riesgo de las enfermedades transmitidas por el agua) y el riesgo químico (carcinogénico o de toxicidad crónica).

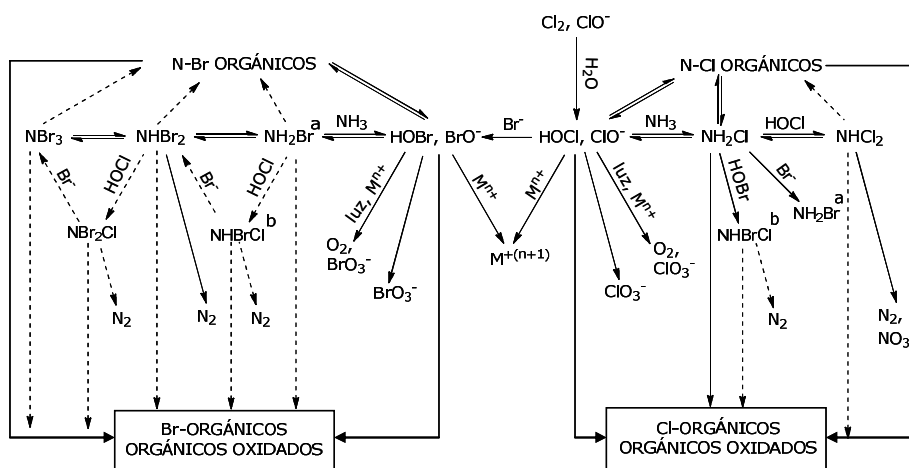


¹ J. C. Morris, Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, Vol. 2, 879-890. Ed. Ann Arbor Science. Ann Arbor, Michigan 1978.

Este tipo de representación ayuda a conceptualizar tanto la necesidad de clorar el agua como los posibles costes asociados o riesgos. La forma de las curvas así como la escala de las abscisas y de las ordenadas será diferente dependiendo del tipo de agua, en cualquier caso, esta representación pone de manifiesto la brusca caída del riesgo microbiológico al iniciarse la cloración. Sin embargo, un aumento excesivo de agentes clorantes no repercute demasiado en la mejora y puede producirse el efecto contrario que es el aumento del riesgo químico, por tanto será necesario realizar un balance entre estos dos riesgos para buscar el punto óptimo de dosis de desinfectante en cada caso.

Estos hechos muestran que es muy importante conocer con exactitud el tipo de reacciones que se van a producir en el medio acuoso cuando se produce la desinfección con cloro o sus derivados: qué compuestos se van a formar, la velocidad de formación de estos productos y la estabilidad de los mismos.

Como muestra de la gran cantidad de procesos que pueden tener lugar se incluyen a continuación uno de los esquemas que aparecen en la bibliografía² y que nos indica la gran complejidad de las reacciones que pueden tener lugar en un medio acuoso natural cuando es sometido a un proceso de cloración.



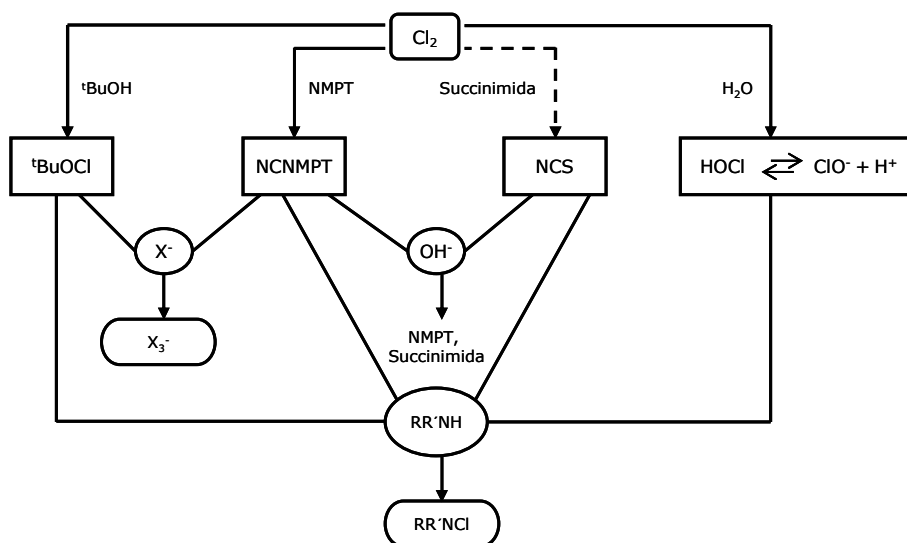
En este esquema los autores muestran los principales caminos químicos para la reacción, degradación y destino final del cloro libre disponible en el medio ambiente acuático. Las vías propuestas (todavía no comprobadas) se muestran con líneas a trazos. Los compuestos que se forman en diferentes lugares del esquema

² R. L. Jolley, J. H. Carpenter, Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, Vol. 4. Cap. 1 (3-47). Ed. Ann Arbor Science. Ann Arbor, Michigan 1983.

de reacción se designan con los superíndices a y b para ayudar en la comprensión de las interrelaciones. Los haluros (Cl^- y Br^-) no están representados pero son productos de muchas de las vías químicas.

Los productos químicos y las vías de reacción están controlados principalmente por las concentraciones de los reactivos, el pH, la temperatura, la salinidad, y la luz del sol, además de las cinéticas químicas y equilibrios de las muchas posibles reacciones.

En el presente trabajo se han estudiado ejemplos de algunas de las reacciones indicadas en el anterior esquema: reacciones de formación de N-clorocompuestos, reacciones de oxidación de haluros y reacciones de hidrólisis de agentes clorantes. En el siguiente esquema se presentan gráficamente el conjunto de reacciones estudiadas.



R es una cadena hidrogenocarbonada y R' puede ser una cadena hidrogenocarbonada o un protón

En resumen, se han estudiado reacciones utilizando cuatro agentes clorantes y diez compuestos orgánicos nitrogenados, tres haluros y reacciones de hidrólisis y, la estabilidad de algunas N-cloraminas.

Con el fin de detallar con exactitud los estudios cinéticos realizados y ver cómo se encuadran los estudios dentro del esquema utilizado a la hora de escribir esta memoria, en la tabla siguiente se detallan cada una de las reacciones estudiadas.

	HOCl	NCS	^t BuOCl	NCNMPT
Bencilamina	●	●	●	●
2,2,2-trifluoroetilamina		▲	▲	▲
Glicina etil ester				○
Glicilglicina				○
Glicina			■	○
Metilamina				○
Morfolina				○
Piperazina				○
Piperidina				○
Dimetilamina			■	○
Cl⁻			■	
Br⁻			■	○
I⁻				○
OH⁻		●		○

En verde: estudios presentados en el capítulo 3.2

En naranja: estudios presentados en el capítulo 3.3

En azul: estudios presentados en el capítulo 3.4

En rojo: estudios presentados en el capítulo 3.5

A la vista de la tabla anterior, se han estudiado 23 reacciones diferentes aunque no todas con la misma extensión.

1. En todos los casos se realizó un estudio cinético básico consistente en:

- 1.1 Experiencias previas para comprobar que la reacción tienen lugar y establecer las condiciones de trabajo.
- 1.2 Determinación del orden con respecto a las concentraciones de cada uno de los reactivos.
- 1.3 Influencia del pH del medio.
- 1.4 Establecimiento de la ecuación de velocidad experimental.

- 1.5 Propuesta y justificación de un mecanismo de reacción.
2. Además, en algunos casos se han realizado estudios complementarios:
 - 2.1 Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción y determinación de parámetros de activación.
 - 2.2 Influencia de la fuerza iónica.
 - 2.3 Influencia de la concentración de los componentes de las disoluciones reguladoras y, en los casos en los que se comprobó la existencia de procesos catalíticos, cálculo de las constantes de estos procesos.
3. En algunos casos se han realizado estudios específicos:
 - 3.1 Influencia del disolvente.
 - 3.2 Estabilidad de los productos formados.
 - 3.3 Influencia de la concentración de los productos de reacción sobre la velocidad.
4. Análisis de los resultados.

Al final de cada capítulo se discuten los resultados obtenidos. Se compararán los resultados obtenidos con valores encontrados en la bibliografía para compuestos similares y, se tratará de ver el cumplimiento de diferentes relaciones estructura-reactividad.

En el capítulo 4 se intenta extrapolar los resultados a situaciones de interés como puede ser aguas de abastecimiento urbano, aguas de mar o la situación que puede producirse en las condiciones del pH en el sistema digestivo humano.

Todos estos estudios tuvieron por finalidad desarrollar los siguientes objetivos generales.

Objetivos:

En resumen los objetivos generales de este trabajo son:

1. Determinación y estudio de factores determinantes en el proceso de formación de distintas N-cloraminas.

2. Proposición de los correspondientes mecanismos de reacción que justifiquen los resultados experimentales obtenidos en los distintos estudios cinéticos.
3. Estudio de la influencia del tipo de agente clorante sobre la velocidad de formación de N-clorocompuestos.
4. Estudio de la influencia de las características ácido-base de los compuestos nitrogenados sobre el proceso de formación de N-clorocompuestos.
5. Determinación y estudio de factores determinantes en el proceso de oxidación de haluros con $t\text{BuOCl}$ y NCNMPT.
6. Proposición de los correspondientes mecanismos que justifiquen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de haluros con $t\text{BuOCl}$ y NCNMPT.
7. Estudio de la hidrólisis y de la estabilidad de algunos N-clorocompuestos.
8. Extrapolación de los resultados a condiciones de interés.

2 INFORME BIBLIOGRÁFICO

2. INFORME BIBLIOGRÁFICO

2.1 PROPIEDADES DE LOS HALÓGENOS (X_2)

Los compuestos de los halógenos han sido conocidos desde hace mucho tiempo y, los elementos han jugado un importante papel en el desarrollo de la química teórica y experimental. El nombre de "halógeno" fue introducido por J. S. C. Schweigger en 1811 para describir las propiedades del cloro, en principio sólo entre los elementos, que combinado con los metales directamente da lugar a las sales. El nombre ha sido extendido a todos los miembros del Grupo VIIB de la tabla periódica.

En el estado elemental forman moléculas diatómicas (X_2). En la naturaleza, sin embargo, debido a su alta reactividad los halógenos se encuentran siempre combinados con otros elementos.

El flúor es un gas difícil de licuar, el cloro también es un gas, a la temperatura y presión ordinarias, pero se puede licuar fácilmente por presión y, a la presión atmosférica, a pocos grados por debajo de la temperatura ordinaria; el bromo es un líquido volátil y el yodo es sólido fácilmente sublimable.

Al descender en el grupo, aumenta el número cuántico principal de los orbitales y aumenta la posibilidad de tránsitos electrónicos que son el origen del color. Relacionado con este hecho está el observado oscurecimiento de color de los halógenos del flúor al yodo. El flúor es un gas de color verdoso, muy débil; el cloro, amarillo verdoso; el bromo es un líquido rojo; y el yodo es sólido, en forma de láminas o escamas, muy oscuro, casi negro, con ligero brillo metálico.

En lo referente a la solubilidad de los halógenos en agua, sólo puede hacerse referencia al bromo y al yodo, cuya reacción con ésta es insignificante. Sin embargo, el flúor reacciona violentamente con el agua; y en la llamada agua de cloro, existe un equilibrio entre el cloro disuelto y los productos de reacción de éste con el agua.

El flúor es, químicamente, el más reactivo de todos los elementos y a excepción del nitrógeno, oxígeno y los gases nobles, se combina de manera directa a temperaturas normales o elevadas con todos los demás elementos, casi siempre con una fuerza extrema. Ataca también a muchos otros compuestos, especialmente a los orgánicos, descomponiéndolos en fluoruros; las materias orgánicas frecuentemente se inflaman y arden en el gas.

Las reacciones del cloro son más moderadas. El cloro reacciona con la mayor parte de los elementos (únicamente el carbono, nitrógeno y el oxígeno se muestran inactivos), en general con desprendimiento de calor y, frecuentemente con extrema rapidez, además, en algunos casos reacciona con violencia explosiva.

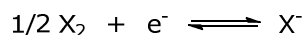
El bromo tiene un comportamiento semejante, pero es menos activo; y el yodo mucho menos.

Por su actividad química los halógenos son tóxicos. El cloro es un gas sofocante; respirado, en relativamente alta proporción, produce hemoptisis. El vapor de bromo que se desprende del líquido, a la temperatura ordinaria, irrita las conjuntivas: ojos, nariz, boca. El yodo en disolución alcohólica, relativamente diluido, puede utilizarse como antiséptico, sobre la piel.

Algunas propiedades físicas de los halógenos son:

	F₂	Cl₂	Br₂	I₂
Masa atómica	19,00	35,45	79,90	126,90
Pto. Fusión (°C)	-218,6	-101,1	-7,3	112,6
Pto. Ebullición (°C)	-118,1	-34,09	59,5	185,2
Electronegatividad	4,0	3,2	2,0	1,0
Densidad (g/mL) a 20 °C	1,690	3,214	3,116	4,930
1^{er} Potencial Ionización (eV) ($X \rightarrow \frac{1}{2} X_2 + e^-$)	-2,866	-1,358	-1,065	-0,535
Afinidad Electrónica (eV)	3,448	3,613	3,363	3,063

Como era de prever por su actividad química, los halógenos no se encuentran libres en la naturaleza. En cambio, los iones haluro X^- son, con la excepción del I^- muy estables. Por eso, los tres primeros halógenos se encuentran formando combinaciones iónicas, en los que el halógeno se encuentra en forma de ion X^- ; por este motivo, uno de los procedimientos de obtención consiste, en esencia, en la oxidación de dichos iones:



Para ello sería necesario, en principio, una sustancia más oxidante que el halógeno o el ánodo de una celda electrolítica -oxidación anódica-. En el caso del flúor, no existe ninguna sustancia estable más oxidante por lo que para obtener

este elemento es necesario, el empleo del método electrolítico. Sin embargo, el cloro puede obtenerse por electrolisis de cloruros en medio acuoso, y mediante oxidantes. El bromo se obtiene a partir de bromuros existentes en el agua del mar y en los yacimientos salinos. El yodo se obtiene por reducción del NaIO_3 existente en el nitrato de Chile en medio ácido, mediante HI que se trata con SO_2 . Existen otros métodos para la obtención de yodo a través de las algas marinas aunque este método se utiliza muy poco actualmente.

El interés del flúor elemental se debe, en parte, a la preparación de derivados orgánicos, que resultan del desplazamiento del hidrógeno, por flúor, en numerosos compuestos alifáticos y aromáticos. Algunos de estos compuestos pueden emplearse como disolventes, lubricantes y aisladores, no tóxicos y muy resistentes al ataque químico.

El bromo se emplea para la obtención de productos para la industria fotográfica, en la síntesis de colorantes y en la fabricación de algunos aditivos para gasolinas.

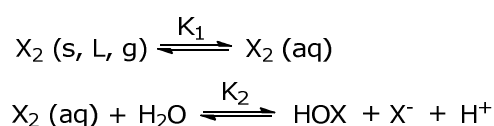
El yodo se usa en la fabricación de productos farmacéuticos, en la industria fotográfica y en la síntesis de algunos colorantes.

Sin embargo, de todos los halógenos el cloro es el de mayor importancia industrial y es uno de los compuestos químicos de mayor consumo. La mayor parte de la producción se emplea en la industria orgánica para obtener numerosos productos industriales (disolventes, insecticidas, fibras, etc.); se emplea también directamente o mediante compuestos obtenidos de él -como decolorante en la industria papelera y en la textil-, una parte importante se utiliza para la síntesis de HCl y para la obtención de hipocloritos. En las reacciones de cloro con los metales desempeña un papel importante la presencia de humedad; por este motivo, se vende en balas de hierro, a presión y muy seco, para evitar la corrosión del hierro ya que el cloro muy seco se manifiesta, en algunos casos, inactivo.

En la industria, se obtiene mediante electrolisis de una disolución de NaCl en agua, utilizando un ánodo de alta sobretensión para el oxígeno y baja para el cloro; así se alcanza el potencial de descarga de éste. Para ello se utilizan cátodos de hierro y ánodos de grafito y como electrolito se emplea una disolución saturada de cloruro sódico. Como resultado de esta electrolisis, se desprende hidrógeno en el cátodo y cloro en el ánodo; y en el líquido electrolítico se forma NaOH. Es necesario impedir la difusión del cloro en el electrolito ya que daría lugar a la formación de hipoclorito sódico con disminución del rendimiento de cloro.

2.2 HALÓGENOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA

Los halógenos (X_2) son ligeramente solubles en agua. Las disoluciones acuosas de los halógenos contienen otras especies distintas además de las moléculas solvatadas, X_2 (aq), ya que se produce rápidamente una reacción de desproporcionación. Por lo tanto, el proceso de disolución de los halógenos se puede representar, de forma general, mediante los equilibrios:



Las constantes de solvatación de los halógenos (K_1), en agua a 298 °K, se recogen en la Tabla 2.2-1, observándose que la mayor de ellas es la correspondiente al bromo³.

Tabla 2.2-1: Constantes de solvatación de X_2 , en agua a 298 °K.

X_2	Cl_2	Br_2	I_2
K_1	0,062	0,21	0,0013

En la Tabla 2.2-2, se muestran las constantes de equilibrio para el proceso de hidrólisis, obtenidas a partir de los potenciales estándar de las correspondientes semirreacciones redox, de donde se deduce que partiendo de los mismas condiciones iniciales la especie HOCl se formará en mayor proporción que los otros derivados halogenados.

Tabla 2.2-2: Constantes de hidrólisis de X_2 (aq) a HOX a 298 °K

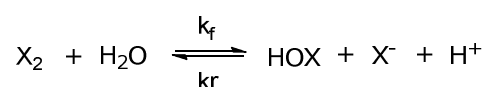
X_2	Cl_2	Br_2	I_2
$K_2/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$	$4,2 \times 10^{-4}$	$7,2 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-13}$

Debido a este proceso las disoluciones acuosas de los halógenos son ácidas. Normalmente son inestables frente a la formación de ácido hálido y halato por desproporción de ácido hipohaloso, pero ese proceso es relativamente lento y se alcanza el equilibrio de hidrólisis antes. Por este motivo los datos termodinámicos referidos a estos equilibrios se han estudiado hace bastante

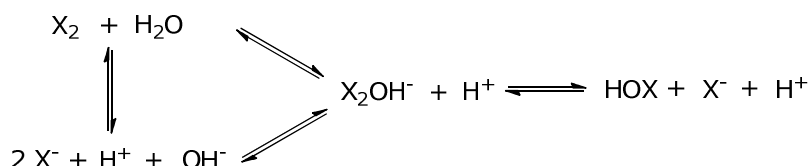
³ F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 5ª Edición. Nueva York, Estados Unidos de Norteamérica (1989).

tiempo; sin embargo, la hidrólisis es extremadamente rápida y el estudio de su cinética ha sido bastante posterior al de sus datos termodinámicos.

Eigen y Kustin⁴ han realizado un estudio cinético de la hidrólisis de los halógenos Cl₂, Br₂ y I₂ mediante la técnica de relajación de salto de temperatura. Basándose en la expresión general para el equilibrio de hidrólisis de los halógenos:



En este estudio han propuesto un mecanismo de reacción mediante un ataque nucleófilo del OH⁻ o del H₂O al halógeno para dar el anión intermedio, X₂OH⁻ que desprenderá X⁻; esto se puede esquematizar del siguiente modo:



En la Tabla 2.2-3, se muestran los resultados experimentales obtenidos para la hidrólisis de los halógenos que justifican este mecanismo:

Tabla 2.2-3: Constantes de velocidad para la hidrólisis de los X₂. T = 293°K, I = 0,1M.

	Cl ₂	Br ₂	I ₂
k_f (s⁻¹)	11,0	110	3,0
k_r (M⁻²s⁻¹)	1,8x10 ⁴	1,6x10 ¹⁰	4,4x10 ¹²

En este estudio, Eigen y Kustin, señalan dos tendencias:

- a) La estabilidad de compuestos "binarios" como X₂ o como HOX disminuye desde el Cl₂ al I₂, por lo cual la relativa estabilidad del HOX es favorecida con respecto al X₂ en el mismo orden.

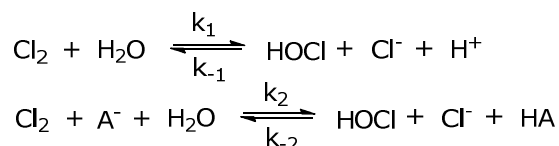
$$K_{\text{Cl}_2} > K_{\text{Br}_2} > K_{\text{I}_2}$$

⁴ M. Eigen, K. Kustin, J. Am. Chem. Soc., 84, 1355-1361 (1962).

- b) La tendencia para formar compuestos “ternarios” como X_3^- o X_2OH^- aumenta en el orden $Cl_2 < Br_2 < I_2$.

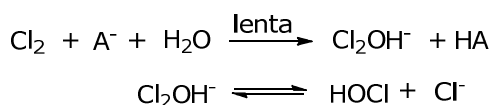
Las cinéticas de hidrólisis de los X_2 han sido estudiadas posteriormente por diversos autores pero sin llegar a un pleno acuerdo respecto a los valores de las constantes de velocidad.

En el caso del Cl_2 , Wang y Margerum⁵ en su estudio de la hidrólisis del cloro en presencia de una disolución reguladora, mediante espectrofotometría de flujo detenido, han propuesto un mecanismo de reacción que implica dos procesos paralelos: la reacción no catalizada (k_1 y k_{-1}) y la reacción catalizada siendo, de catálisis básica general en sentido directo y de catálisis ácida general en sentido inverso (k_2 y k_{-2}).

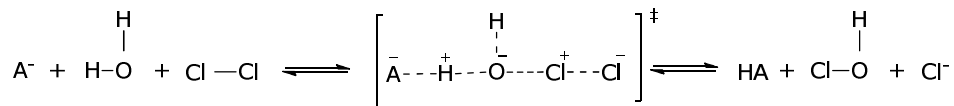


La reacción catalizada se podría justificar a través de dos posibles mecanismos:

- un mecanismo en dos etapas, donde primero se produce la formación del Cl_2OH^- asistido por una base seguido de la ruptura de ese anión.



- un mecanismo reversible en una sola etapa a través de un estado de transición trimolecular.



Estos dos mecanismos son cinéticamente indistinguibles, aunque en ambos la constante de velocidad es proporcional a la fuerza del ácido o de la base presente en el medio de acuerdo con la relación de Brönsted.

⁵ T. X. Wang, D. W. Margerum, Inorg. Chem., 33, 1050-1055 (1994).

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para las constantes de velocidad en ausencia de catalizador, y los parámetros de Brønsted para las reacciones de HOCl con X^- asistidas por ácidos; donde se puede observar que al aumentar el poder nucleófilo del anión, n , $Cl^- < Br^- < I^-$, las reacciones son muy favorables y por consiguiente el grado de transferencia protónica desde AH es pequeño porque es menor la necesidad de asistencia ácida.

Tipo de reacción	α	n^*	$k_1/M^{-2}s^{-1}$
HA + HOCl + I^-	0,11	5,04	$3,5 \times 10^{11}$ ⁽⁶⁾
HA + HOCl + Br^-	0,27	3,89	$1,3 \times 10^6$ ⁽⁷⁾
HA + HOCl + Cl^-	0,40	3,04	$1,5 \times 10^4$ ⁽⁵⁾

* Índice n de Swain y Scott para los haluros.

En las reacciones de hidrólisis de los halógenos se forman los ácidos hipohalosos, HOX, que son ácidos débiles, inestables y se disocian según el equilibrio:



Las constantes de disociación³ para los distintos halógenos se recogen en la Tabla 2.2-4:

Tabla 2.2-4: Constantes de disociación de HOX.

HOX	HOCl	HOBr	HOI
K/mol⁻¹dm³	$3,4 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-11}$

Debe señalarse que el HOCl, HOBr y HOI son estables únicamente en disolución lo que contrasta con el comportamiento del HOF, que a temperatura ambiente es un gas inestable y muy reactivo frente al agua, descomponiéndose espontánea y rápidamente para dar HF y O₂.

Como se puede observar fácilmente, las reacciones de los halógenos con el agua no constituyen un método apropiado para preparar disoluciones de los ácidos hipohalosos debido a los equilibrios desfavorables. Sin embargo, estos ácidos son buenos agentes oxidantes, especialmente en disolución ácida.

⁶ K. Kumar, R. A. Day; D. W. Margerum, Inorg. Chem., 25, 4344-4350 (1986).

⁷ K. Kumar, D. W. Margerum, Inorg. Chem., 26, 2706-2711 (1987).

El equilibrio de ionización del HOCl ha sido estudiado por Morris⁸, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 0 y 35 °C, a distintos valores de fuerza iónica. Mediante métodos espectrofotométricos ha establecido una dependencia del pK_a con la temperatura en ese intervalo, con una precisión de ±0,005 unidades y que viene dada por la siguiente relación:

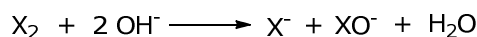
$$\text{pK}_a = \frac{3000,00}{T} - 10,0686 + 0,0253 T$$

De acuerdo con esta ecuación, se han obtenido los valores de K_a para el equilibrio de disociación del HOCl entre 0 y 35 °C que se muestran en la Tabla 2.2-5:

Tabla 2.2-5: Variación de la K_a del ácido hipocloroso con la temperatura.

T/°C	0	5	10	15	20	25	30	35
10 ⁸ K _a	1,448	1,753	2,032	2,320	2,621	2,898	3,175	3,435

Los iones hipohalito se pueden producir, en principio, por disolución de los halógenos en medio básico, según la reacción general:

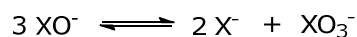


Estas reacciones son rápidas y, las constantes de equilibrio son todas favorables a la formación del XO⁻, como se puede observar en la Tabla 2.2-6 las constantes disminuyen al descender en el grupo:

Tabla 2.2-6: Constantes de equilibrio para la formación de XO⁻ a 25°C.

X ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
K	7,5x10 ¹⁵	2,0x10 ⁸	30,0

Sin embargo, la situación se complica por la tendencia de estos iones, XO⁻, a desproporcionarse aún más en medio básico para formar los iones halato, XO₃⁻.



⁸ J. C. Morris, J. Phys. Chem., 70, 3798-3805 (1966).

Las constantes de equilibrio para la desproporción indican una fuerte tendencia en cada caso, Tabla 2.2-7. Por consiguiente, los productos que en realidad se obtienen al disolver los halógenos en bases dependen de la velocidad con que los hipohalitos producidos inicialmente experimenten una desproporción, estas velocidades varían de uno a otro y con la temperatura.

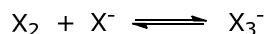
Tabla 2.2-7: Constantes de equilibrio para la desproporción de XO^- a 25°C.

XO^-	ClO^-	BrO^-	IO^-
K	10^{27}	10^{15}	10^{20}

La desproporción del ClO^- es lenta a temperatura ambiente o por debajo de la misma y si las disoluciones se almacenan en la oscuridad o en frascos oscuros. Por tanto, cuando el Cl_2 reacciona con bases "en frío", se obtienen soluciones bastante puras de Cl^- y ClO^- . Mientras que en soluciones calientes (~75 °C) la velocidad de desproporción es bastante rápida y, bajo condiciones apropiadas, se pueden obtener buenos rendimientos del ClO_3^- .

La desproporción del BrO^- es moderadamente rápida aún a la temperatura ambiente sin embargo, en el caso del IO^- es muy rápida a todas las temperaturas.

Los halógenos en disolución también pueden formar polihaluros en presencia de iones haluro, formados en el proceso de hidrólisis, a través del equilibrio:



Las constantes de equilibrio correspondientes a este proceso a 25 °C para los distintos halógenos se recogen en la Tabla 2.2-8, junto con las propiedades espectroscópicas de los trihaluros en disolución acuosa.

El ion I_3^- fue uno de los primeros en ser reconocidos; su formación explica el aumento en la solubilidad del I_2 en agua al añadir KI. De los otros iones, muy pocos son estables en solución acuosa, siendo el más estable el I_3^- y el menos estable el Cl_3^- .

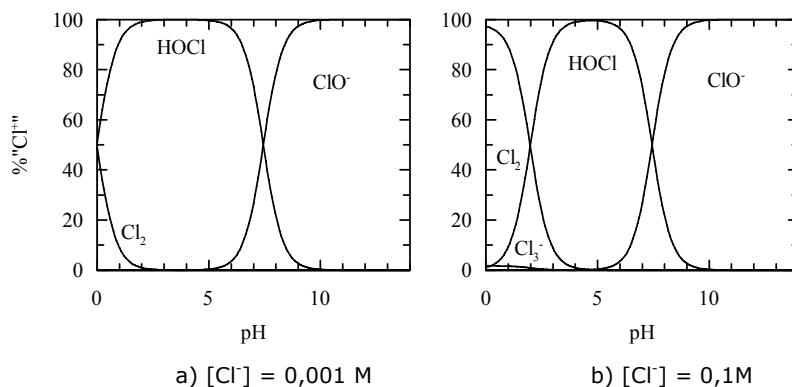
Las cinéticas de estas reacciones no se han podido seguir hasta hace poco tiempo porque son muy rápidas, su estudio se realiza en el máximo de absorción muy intenso tal y como se muestra en la tabla anterior.

Tabla 2.2-8: Constantes de equilibrio para la formación de X_3^- a 25 °C.

X_3^-	K/M^{-1}	λ/nm	$\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$	Ref
Cl_3^-	0,191	323	180 ± 20	⁹
Br_3^-	16,8	266	4900 ± 400	¹⁰
I_3^-	$7,3 \times 10^2$	353	26400	¹¹

Teniendo en cuenta los diferentes equilibrios señalados hasta ahora^{12,13}, se puede deducir que a temperatura constante, existe una gran influencia del pH sobre la distribución de las especies resultantes en la hidrólisis de los X_2 . Así pues, a pH ácidos las especies predominantes son el X_2 y X_3^- , para valores de pH próximos a 7 predomina el HOX y a valores de pH básicos la especie predominante es el XO^- .

En la Figura 2.2-1 se muestra la distribución de las diferentes especies existentes en disolución, resultantes de la hidrólisis del cloro, frente al pH a una concentración determinada de iones cloruro.

**Figura 2.2-1:** Especiación del cloro en disolución acuosa en función del pH.

Por lo tanto, la reactividad de las disoluciones acuosas del cloro va a depender en gran medida de la distribución de estas especies, ya que cada una de ellas posee una reactividad diferente.

⁹ M. Parajó Montes, Tesis, Univ. Santiago de Compostela (1994).

¹⁰ T. X. Wang, M. D. Kelley, J. N. Cooper, R. C. Beckwith, D. W. Margerum, Inorg. Chem., 33, 5872-5878 (1994).

¹¹ M. F. Ruasse, J. Aubard, B. Galland, A. Adenier, J. Phys. Chem., 90, 4382-4388 (1986).

¹² M. Soulard, F. Bloc, A. Hatterer, J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 2300-2310 (1981).

¹³ M. Soulard, F. Bloc, A. Hatterer, Rev. Fr. Sci. Eau, 3, 113-136 (1984).

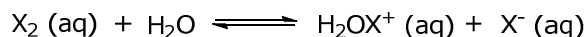
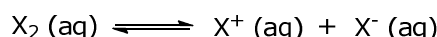
2.2.1 POSIBLES INTERMEDIOS REACTIVOS

Se ha postulado también la existencia de las especies catiónicas X^+ y H_2OX^+ para justificar el aumento de reactividad del ácido hipohaloso en medio ácido en las reacciones de sustitución aromática electrófila¹⁴. Sin embargo, la existencia de estas especies ha generado gran controversia^{15,16,17}.

Las especies X^+ (cationes halonio) en caso de existir en disolución acuosa deberían ser electrófilos muy potentes por tener sólo 4 electrones en sus orbitales p de valencia. Deberían tener 2 electrones desapareados de acuerdo con el principio de máxima multiplicidad de Hund y eso les haría ser paramagnéticos. La energía necesaria para el apareamiento previo de esos electrones de modo que dejasen un orbital p libre antes del ataque electrófilo es muy pequeña ($\sim 10 \text{ Kcal mol}^{-1}$), y no es suficiente para rebajar su supuesto poder electrófilo. Pero precisamente debido a ese gran poder electrófilo parece improbable que estos cationes halonio existan en disolución acuosa o en otros disolventes nucleófilos.

En el caso de disoluciones acuosas parece muy probable que los supuestos cationes X^+ reaccionen con el agua para dar H_2OX^+ , que tiene un enlace covalente O-X que añade mucha estabilidad. Estas especies son los ácidos hipohalosos protonados, también de un supuesto gran poder electrófilo, pero que no tienen electrones desapareados y que por tanto son diamagnéticos. No hay que confundirlos con los cationes X^+ hidratados.

En 1951, Bell y Gelles¹⁷, publicaron un estudio acerca de los supuestos cationes X^+ y H_2OX^+ . Basándose en datos termodinámicos conocidos y en estimaciones para el cálculo de energías libres de formación de esos cationes en disolución acuosa, obtuvieron las constantes termodinámicas de los correspondientes equilibrios:



Dicho estudio les ha permitido demostrar que los cationes X^+ no pueden existir en concentraciones apreciables en disolución acuosa; sin embargo, los cationes H_2OX^+ son mucho más estables pero sólo el catión H_2OI^+ puede existir en una concentración lo suficientemente grande como para que se pueda considerar como un intermedio de reacción.

¹⁴ D. H. Derbyshire, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 564-573 (1949).

¹⁵ E. Berliner, J. Chem. Ed., 43, 124-133 (1966).

¹⁶ J. Arotsky, M. C. R. Simond, Quart. Rev., 16, 282-297 (1962).

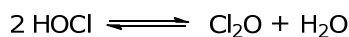
¹⁷ R. P. Bell, E. Gelles, J. Chem. Soc., 2734-2740 (1951).

Diversos autores, han demostrado cinéticamente la existencia de las especies H_2OCl^+ ¹⁸ y H_2OBr^+ .^{19,20}

El trabajo de Bell y Gelles sufrió numerosas críticas. En lo referido a los cationes X^+ se criticó sobre todo lo referente a la energía de estabilización del campo de ligandos que se forma al producirse la solvatación. Con respecto a los cationes H_2OX^+ , las principales críticas se basan en las aproximaciones hechas con estos iones. Además el hecho de que una especie sea poco estable, no implica que no pueda funcionar como intermedio reactivo.

Hasta el momento de la aparición del trabajo de Bell y Gelles, se suponía que las especies catiónicas del tipo X^+ y H_2OX^+ eran los intermedios electrófilos implicados en muchas reacciones de sustitución electrófila aromática. Posteriormente se pensó en mecanismos alternativos sin intervención de esos cationes.

Swain y Crist¹⁸ han estudiado la reacción de cloración del anisol con HOCl. Para esta reacción proponen un mecanismo en el que el ataque electrófilo se produce mediante el catión H_2OCl^+ cuando se trabaja con grandes concentraciones de ácido, mientras que a bajas concentraciones de ácido la especie atacante es el Cl_2O , formado a partir del equilibrio de deshidratación del HOCl.



Estos autores trabajaron en presencia de AgClO_4 para hacer precipitar todo el Cl^- y evitar así la formación de Cl_2 para la reacción opuesta a la hidrólisis del halógeno. Además la suposición de que el Cl_2 es la especie atacante no se ajusta al orden de reacción. Y tampoco se puede suponer un intermedio radicalario Cl^\bullet porque las concentraciones relativas de orto- y para- anisol que se obtuvieron fueron diferentes a las que se obtienen cuando la reacción se lleva a cabo con Cl_2SO_2 y peróxido de benzoílo en presencia de luz, condiciones en las que está demostrado que esta reacción sigue esa vía radicalaria.

Voudrias y Reinhard^{20,21} estudiaron la reacción de halogenación con HOCl y HOBr del p-xileno en distintas situaciones utilizando como catalizadores H^+ , Cl^- y Br^- . En todos los casos, los órdenes de las ecuaciones cinéticas han permitido conocer el intermedio atacante y a partir de las constantes de velocidad se han podido obtener las reactividades relativas para cada uno de ellos. En la reacción de

¹⁸ C. G. Swain, D. R. Crist, J. Am. Chem. Soc., 94, 3195-3200 (1972).

¹⁹ H. M. Gillow, J. H. Ridd, J. Chem. Soc. Perkin 2, 1231-1327 (1973).

²⁰ E. A. Voudrias, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol., 22, 1049-1056 (1988).

²¹ E. A. Voudrias, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol., 22, 1056-1062 (1988).

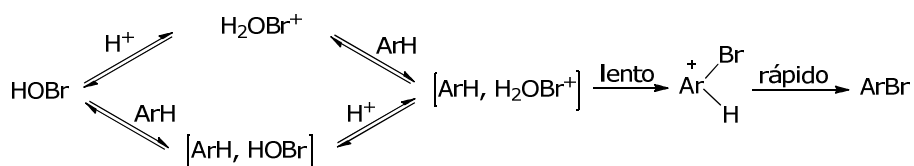
cloración no se han encontrado indicios de que la reacción transcurra a través del intermedio H_2OCl^+ ; el HOCl parece actuar como Cl_2O , como Cl_2 o incluso en su forma menos electrófila HOCl, pero nunca como un catión. Cuando esta reacción se estudia en un sistema mixto de HOCl, Br^- y Cl^- , el BrCl es un intermedio electrófilo importante y muy potente. El orden de reactividad de los intermedios electrófilos encontrados es:



El poder electrófilo de un agente halogenante, XY, siendo X el halógeno e Y el grupo saliente, es mayor cuanto más electronegativo es Y, y menos lo es X.

Respecto a la existencia de la especie H_2OBr^+ , Gillow y Ridd¹⁹, han propuesto la existencia de esta especie como intermedio electrófilo en la reacción de bromación de distintos compuestos aromáticos con HOBr en medio ácido. Estos autores proponen un mecanismo de reacción en el que primero se forma un complejo π entre el compuesto aromático (ArH) y el H_2OBr^+ en un equilibrio rápido y posteriormente se produce el ataque electrofílico del catión sobre el anillo aromático dentro del complejo para formar un intermedio Wheland en la etapa limitante.

El intermedio H_2OBr^+ es un catión dentro del complejo π . No es necesario que el catión, H_2OBr^+ , se forme en disolución acuosa pues la protonación del HOBr puede tener lugar después de la unión del HOBr y ArH, en el complejo π . El mecanismo es el siguiente, en donde la vía que comienza con la formación del H_2OBr^+ sólo ocurre en medios muy ácidos:



Estos trabajos han sido los primeros estudios en los que se pone de manifiesto que el mecanismo de reacción para la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos por HOCl en medio ácido es un mecanismo de catálisis ácida que transcorre a través de un intermedio, la especie H_2OCl^+ ; existen estudios más recientes en los que el mecanismo para estas reacciones de oxidación están asociados a este intermedio^{22,23}.

²² L. M. Rebenne, A. C. González, T. M. Olson, Environ. Sci. Technol., 30, 2235-2242 (1996).

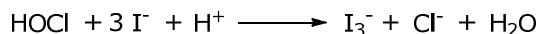
²³ H. Gallard, U. von Gunten, Environ. Sci. Technol., 36, 884-890 (2002).

En la mayoría de estos estudios se ha encontrado que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de HOCl y de orden uno con respecto a la concentración del compuesto que se oxida^{24,25}.

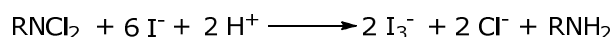
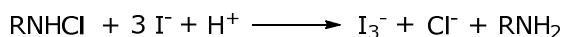
2.2.2 OXIDACIÓN DE HALUROS

Los haluros (X^-) son un ejemplo de compuestos pueden ser oxidados por HOCl en medio ácido. En estos casos los estudios cinéticos que se han realizado para estas reacciones de oxidación proponen un mecanismo de reacción de catálisis ácida en el que se produce la transferencia de Cl^+ desde el HOCl al ion haluro (X^-), en estos mecanismos se propone la formación de un intermedio del tipo $X-Cl$.

En 1986, Kumar et al⁶. han estudiado la reacción de oxidación de I^- por cloraminas y por $HClO$, asistida por ácidos. Estos estudios se basan en el estudio de reacciones ya conocidas por métodos iodométricos, usados frecuentemente para la determinación de especies con cloro activo; en algunos casos el "cloro libre" (Cl_2 , HOCl o Cl^-) se puede determinar como cloro residual, en compuestos tales como monoclорaminas y dicloraminas, por ajuste de: pH, de la concentración de yoduro y del tiempo de reacción. La conversión cuantitativa de iodo a ioduro o triioduro por ácido hipocloroso es bien conocida y viene dada por la expresión:



Las reacciones de cloraminas con ioduro se asumen con frecuencia como cuantitativas y se verifica que esto es así en el caso de NH_2Cl . Las reacciones de I^- con cloraminas y dicloraminas vienen dadas por las expresiones siguientes:



Sin embargo otros estudios han demostrado que la reacción de tricloramina con ioduro no es cuantitativa²⁶.

En este trabajo, Kumar et al. han llegado a la siguiente expresión general para la velocidad de reacción de monoclорaminas, dicloraminas y HOCl con ioduro en exceso:

²⁴ X. L. Armesto, M. Canle, M. V. García, M. Losada, J. A. Santaballa, Gazz. Chim. Ital., 124 (12), 519-523 (1994).

²⁵ L. Abia, X. L. Armesto, M. Canle, M. V. García, M. Losada, J. A. Santaballa, Tetrahedron, 54, 521-530 (1998).

²⁶ C. Dowell, W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc., 39, 896-905 (1917).

$$-\frac{d[\text{especies cloradas}]}{dt} = \sum k_{HA} [HA][\text{especies cloradas}][I^-]$$

Donde HA es cualquier ácido general presente en el medio y, el orden de reactividad de las especies cloradas encontrado en estas reacciones es $\text{ClO}^- \gg \text{RNHCl} \gg \text{RNCl}_2$. Para estas reacciones postulan un mecanismo de reacción de catálisis ácido general en el que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se produce la transferencia de Cl^+ al ion ioduro para formar ICl , que reacciona muy rápidamente con I^- en exceso para dar I_3^- ; proponen que la transferencia de Cl^+ tiene lugar simultáneamente a la transferencia del H^+ al nitrógeno o al oxígeno.

En este trabajo además se realiza un estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción que les ha permitido obtener unos valores para las energías correspondientes al estado de transición que les permiten justificar el mecanismo propuesto y proponer los siguientes estados de transición en cada caso:

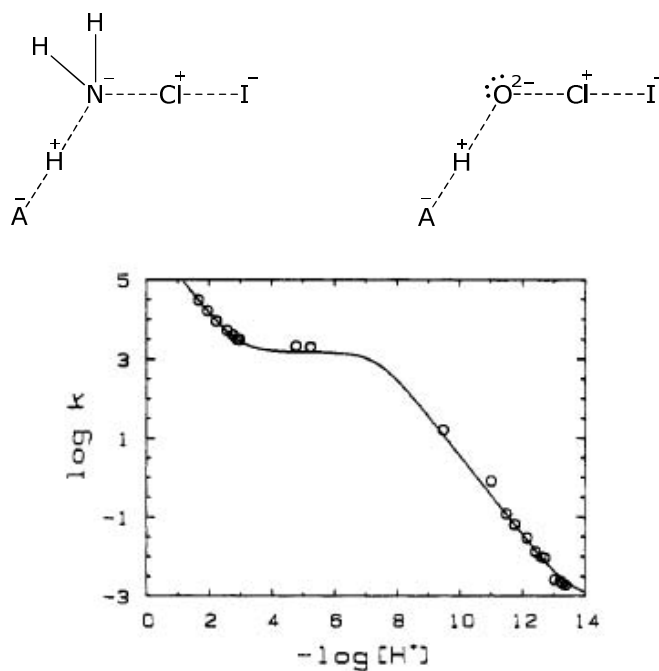


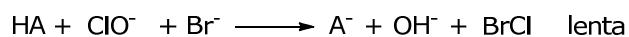
Figura 2.2.2-1: Dependencia de la constante de velocidad de segundo orden con el pH.

En la Figura 2.2.2-1 se muestra la dependencia de la constante de velocidad de segundo orden con el pH sin considerar el efecto catalítico de la disolución reguladora. En el intervalo de pH = 3-13, la velocidad de la reacción es debida a la reacción entre el HOCl y el Br⁻, pero el pK_a del HOCl (7,54) afecta a la constante de velocidad observada; por debajo de pH=2, la velocidad aumenta debido a la reacción del H⁺ con HOCl y Br⁻ y, por encima de pH=14 la reacción que tiene lugar es entre el ClO⁻ y el Br⁻.

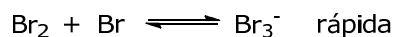
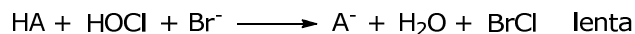
Los resultados obtenidos por estos autores para la reacción de oxidación de I⁻ con HOCl difieren de los estudios de Farkas²⁷ para la reacción de oxidación del Br⁻ con ClO⁻, en los que se propone un mecanismo de reacción en el que se produce el ataque nucleofílico del Br⁻ al átomo de oxígeno, por lo que Kumar y Margerum⁷ han realizado un estudio cinético de la reacción de oxidación de Br⁻ por ClO⁻ o por HOCl. La reacción ha sido estudiada por espectrofotometría en un intervalo de pH más amplio, manteniendo la concentración de iones Br⁻ en exceso, manteniendo la fuerza iónica del medio constante, y utilizando distintas disoluciones tampón.

Los resultados obtenidos les hacen proponer un mecanismo de reacción asistido por ácidos en varias etapas (que es un caso particular de una catálisis ácida general). En la primera etapa, determinante de la velocidad de reacción, se produce la formación de la especie BrCl por transferencia del Cl⁺ al Br⁻ que evolucionará de forma muy rápida, pero lo hará de forma diferente, en sucesivas etapas dependiendo del pH del medio:

- en un medio básico:



- en un medio ácido:



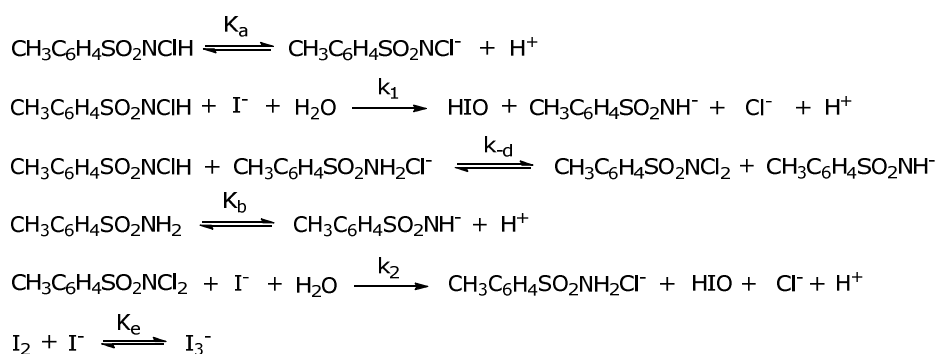
²⁷ L. Farkas, M. Lewin, R. Bloch, J. Am. Chem. Soc., 71, 1988-1991 (1949).

Resultados similares se han encontrado en los estudios realizados en la reacción de oxidación de otras especies iónicas como NO_2^- ²⁸, CN^- ²⁹ por HOCl o ClO^- . Para estas reacciones de oxidación se ha encontrado un mecanismo por etapas, en el que la velocidad de reacción está determinada por una etapa en la que se produce la transferencia de Cl^+ desde la especie clorada a la especie iónica.

Resultados similares se debían encontrar con otros compuestos orgánicos que también posean un átomo de halógeno con estado de oxidación +1, X^+ .

Antelo y col. han realizado diferentes estudios cinéticos de la reacción de oxidación del ion I^- por cloramina-T (CAT) y por cloramina-B (CAB). El estudio de estas reacciones es de gran interés ya que son reacciones muy utilizadas en aplicaciones analíticas; estas N-cloraminas poseen un gran poder oxidante y son muy utilizadas para la determinación directa e indirecta de distintos compuestos orgánicos e inorgánicos debido a que poseen una gran capacidad oxidante.

El estudio de la reacción de oxidación de I^- con CAT ³⁰, se ha realizado siguiendo la formación del I_3^- , en un espectrofotómetro de flujo detenido. El estudio cinético se ha realizado en distintas condiciones experimentales estando siempre la concentración de I^- en exceso, y controlando el pH del medio utilizando una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. En estas condiciones experimentales los autores han encontrado una dependencia de primer orden con respecto a las concentraciones de cloramina y de I^- y proponen el siguiente mecanismo de reacción:

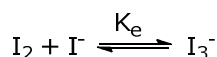
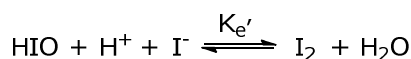
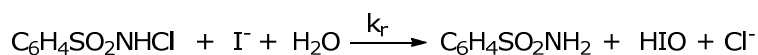
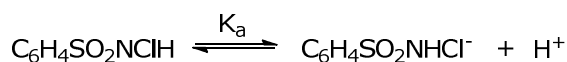
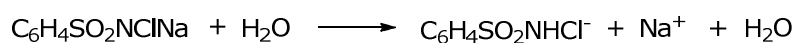


²⁸ D. W. Johnson, D. W. Margerum, 30, 4845-4851 (1991).

²⁹ C. M. Gerritsen, D. W. Margerum, 29, 2757-2762 (1990).

³⁰ J. M. Antelo, F. Arce, A. Varela, Acta Científica Compostelana, 16 (1), 55-68 (1979).

En el estudio de la cinética de la reacción de oxidación de I^- con CAB³¹, mediante la técnica de flujo de detenido siguiendo la reacción en el máximo de absorción de la especie I_3^- , se ha encontrado una dependencia de primer orden con respecto a las concentraciones de cloramina y de I^- . Se han determinado constantes de velocidad a diversos valores del pH (pH = 8,7-11,5) y, se propone el siguiente mecanismo de reacción:



Este mecanismo de reacción es concordante con los resultados experimentales; sin embargo, los autores indican que en la zona ácida probablemente sea necesario tener en cuenta la posible reacción a través de la dicloramina, lo cual se pone de manifiesto en un cambio de orden con respecto a la concentración de la CAB, o en la variación de los valores de la constante de velocidad al modificar su concentración. Estos autores no han podido seguir la reacción en esas condiciones experimentales porque la reacción transcurre tan rápidamente que la técnica utilizada no era la adecuada.

³¹ J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, A. Varela, *Anales de Química*, 76, 100-105 (1979).

2.3 ÁCIDO HIPOCLOROSO. REACTIVIDAD Y REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN

El ácido hipocloroso es, en opinión de algunos autores, uno de los más poderosos agentes clorantes que se conocen^{32,33}, pudiendo actuar como centros electrofílicos tanto el átomo de oxígeno como el de cloro³². Por el contrario, otros autores lo califican como "relativamente poco reactivo"³³, sugiriendo métodos para su conversión en especies químicamente más activas como el cloro gaseoso, el dióxido de cloro o el acetato de cloro.

Debido a su reactividad y al elevado porcentaje del mismo que se encuentra presente en disolución acuosa, el ácido hipocloroso es el responsable de la mayoría de las reacciones de oxidación de Cl_2 (aq) en disoluciones diluidas ($<10^{-3}$ M) a valores de pH comprendidos entre 5 y 9. Sin embargo, en disolventes no acuosos la situación es distinta, ya que debido al menor grado de hidrólisis del HOCl, la especie mayoritaria será el cloro; también es diferente la situación en disoluciones fuertemente ácidas donde predominan el ion H_2ClO^+ o incluso el ion " Cl^+ " y en disoluciones fuertemente básicas donde, esencialmente, existe el anión ClO^- .

El ion H_2ClO^+ es un electrófilo más fuerte que el ácido hipocloroso, debido a su carga positiva y a que la facilidad para desprender una molécula de agua es mayor que para desprender el ion OH^- . De ahí que su reactividad específica sea mucho mayor que la del HOCl. Sin embargo, es una especie presente en cantidades muy pequeñas a no ser a valores muy bajos de pH.

El " Cl^+ ", es claramente la especie electrofílica más fuertemente originada por el ácido hipocloroso, pero sólo se forma cuando el disolvente posee propiedades deshidratantes. Este es el caso de reacciones con amoníaco, aminas y aminoácidos, de sustitución aromática, de adición a dobles enlaces y de formación de haloformas; en estas reacciones, la transferencia de " Cl^+ " se ve favorecida por la carga negativa, la basicidad³⁴ y la nucleofilia del ácido receptor.

Los iones ClO^- se encuentran entre los oxidantes más fuertes y reaccionan normalmente con especies inorgánicas por transferencia neta de un átomo de oxígeno. Los estudios cinéticos realizados indican que el agente oxidante puede ser cualquiera de las dos especies, cloro y oxígeno, pero raramente las dos a la vez.

³² J. C. Morris, Water Chlorination. Environmental Impact and Health Effects, Vol. 4. Ed. Ann. Arbor Science. Michigan, Estados Unidos de Norteamérica (1989).

³³ C. G. Swain, R. C. De Lanson, J. Am. Chem. Soc., 94, 3195-3200 (1972).

³⁴ D. W. Margerum, E. T. Gray, R. P. Huffman, ACS Symposium Series, 82, 278 (1978).

En cuanto a las características espectrales, como ya se ha indicado, la especie mayoritaria a pH ácido es el HOCl y el espectro de absorción presenta una banda con un máximo de absorción a 235 nm, con un coeficiente de absorción molar a esa longitud de onda de $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A valores de pH altos la especie mayoritaria es el ClO^- y el espectro de absorción presenta una banda con un máximo a 292 nm, con un coeficiente de absorción molar a esa longitud de onda de $350 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.³⁵

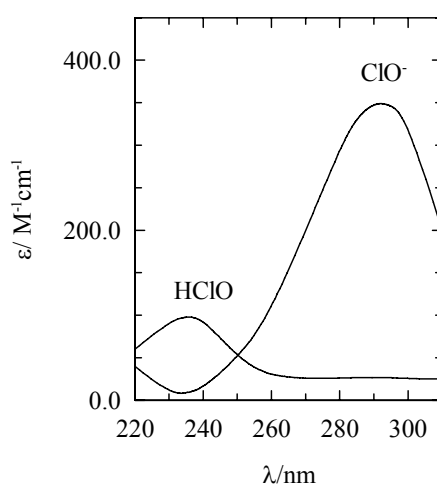


Figura 2.3-1: Espectro de absorción del HOCl y del ClO^- a 25 °C.³⁵

Como consecuencia del desplazamiento del equilibrio de ionización del ácido hipocloroso al modificarse la concentración de protones del medio, el valor de la absorbancia en el máximo de la banda correspondiente al hipoclorito dependerá del pH del medio. La determinación cuantitativa de esta dependencia fue estudiada por Hussain et al³⁶.

Otro factor que influye en la constante de ionización del ácido hipocloroso es la fuerza iónica, pues una mayor concentración de iones aumenta la ionización del ácido³⁷.

La relación entre la fuerza iónica, el pH y la fracción de HOCl viene representada por la siguiente expresión:

³⁵ J. C. Morris, J. Phys. Chem., 70, 3798 (1966).

³⁶ A. Hussain, P. Trudel, A. J. Repta, J. Pharm. Sci., 59(8), 1168-1170 (1970).

³⁷ G. C. White, Handbook of Chlorination, New York: Van Nostrand Reinhold Co. (1972).

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{ClO^-}}{\gamma_{HOCl}} \times \frac{[H^+][ClO^-]}{[HOCl]}$$

En donde un cálculo aproximado del porcentaje de ácido hipocloroso, en función del pH a distintas fuerzas iónicas, podría realizarse utilizando la expresión de Debye-Hückel para los coeficientes de actividad (γ):

$$\log \gamma = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + BI \right)$$

o en su forma simplificada: $\log \gamma = -AZ^2 \sqrt{I}$

donde Z es la carga del ion correspondiente y donde A toma el valor de 0,509 para el caso en el que el disolvente sea agua a 25 °C. La expresión puede ser simplificada con

$$\gamma_{HOCl} = 1$$

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{ClO^-}$$

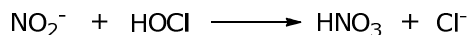
A su vez la fuerza iónica viene dada por la expresión: $I = \frac{1}{2} \sum m Z^2$,

donde m es la molalidad del ion correspondiente.

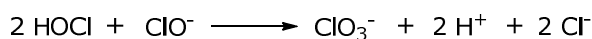
La mayoría de las reacciones del ácido hipocloroso son debidas al carácter oxidante de dicha especie. Puede reaccionar tanto frente a compuestos inorgánicos como frente a compuestos orgánicos. En cuanto a las posibles reacciones con compuestos orgánicos que pueden tener lugar en disolución acuosa se podrían mencionar: oxidaciones, adiciones y sustituciones, con la consiguiente formación de derivados N-clorados y C-clorados. De su reactividad frente a compuestos inorgánicos se pueden mencionar las diferentes reacciones de oxidación que tienen lugar en las aguas naturales debido a que el cloro es capaz de oxidar al hierro Fe^{2+} a Fe^{3+} , al manganeso Mn^{2+} a Mn^{3+} y Mn^{4+} , oxida los NO_2^- a NO_3^- , también oxida los S^{2-} y SO_3^{2-} a SO_4^{2-} .

La molécula de ácido hipocloroso presenta dos centros de reacción, el átomo de Cl y el de O, siendo el átomo de cloro el más electropositivo por lo que los procesos electrofílicos transcurrirán a través de dicho átomo. En otros casos el cloro será capaz de captar el par electrónico y romper la molécula directamente a ion cloruro, un ejemplo de esto es la reacción del ion nitrito con el cloro acuoso

estudiada por Anbar y Taube³⁸ y, por Lister y Rosenblum³⁹ en donde el ion nitrito desplaza al cloro a ion cloruro de acuerdo con la reacción elemental:

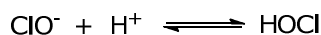
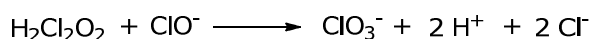
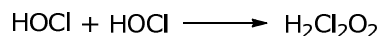


En 1934, Chapin⁴⁰ realizó un estudio de la descomposición del ácido hipocloroso en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, en presencia de una disolución reguladora de fosfato, encontrando la velocidad máxima para esta reacción en la región de pH neutro. La estequiometría y la ecuación de velocidad para esta reacción, de acuerdo con los resultados experimentales, son:



$$-\frac{d[\text{HOCl}]}{3 dt} = k [\text{HOCl}]^2 [\text{ClO}^-]$$

Más tarde Yokoyama y Takayasu⁴¹ han estudiado la misma reacción pero sólo en la región de pH neutro en presencia de ion Cl^- , controlando la fuerza iónica pero sin hacer uso de una disolución reguladora. En este estudio proponen un mecanismo a través de la formación de un intermedio de reacción que es un dímero del HOCl:



Este mecanismo sigue la expresión para la ley de velocidad de reacción propuesta por Chapin⁴⁰, pero sin embargo, los resultados se aproximan a la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[\text{HOCl}]}{3 dt} = \frac{a + [\text{HOCl}]^2 [\text{ClO}^-]}{1 + b [\text{ClO}^-]}$$

donde a y b son constantes y cuando $b[\text{ClO}^-] \ll 1$ esta ecuación se simplifica a la propuesta por Chapin.

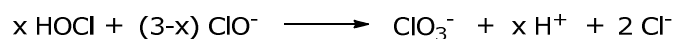
³⁸ M. Anbar, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 80, 1073-1077 (1958).

³⁹ M. W. Lister, P. Rosenblum, Can. J. Chem., 39, 1645-1653 (1961).

⁴⁰ R. M. Chapin, J. Am. Chem. Soc., 56, 2211-2215 (1934).

⁴¹ T. Yokoyama, O. Takayasu, O. Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1619-1624 (1967).

Posteriormente Adam et col⁴². han realizado el estudio de la descomposición del HOCl, centrándose en la región de pH de 6 a 8 y, en un intervalo de temperaturas de 15 a 50 °C. En estas condiciones han propuesto un mecanismo de reacción de tercer orden, en el que se produce una etapa rápida de iniciación entre dos moléculas de HOCl (o HOCl y ClO⁻). La tercera molécula ClO⁻ (o HOCl) reacciona con la segunda en la etapa determinante de la velocidad de reacción. El mecanismo propuesto se ajusta a la siguiente ecuación estequiométrica:



El comportamiento habitual del ácido hipocloroso frente al carbono y al nitrógeno en sustratos orgánicos es como agente electrofílico, en donde el cloro toma las características parciales del ion "Cl⁺" y se combina con el par electrónico del sustrato liberándose de manera simultánea el ion OH⁻ a menudo asistido por los H⁺ del disolvente o por otros centros reactivos del sustrato. Para las reacciones del HOCl con el átomo de N de las aminas y compuestos similares, el átomo electrofílico de cloro podría ser visualizado como si estuviera atrapando el par electrónico libre del átomo de N liberando el H⁺ de la amina y el OH⁻ del HOCl. También se podría interpretar la reacción como un desplazamiento nucleofílico del OH⁻ del HOCl por la amina en cuyo caso la nucleofilia de la amina competiría con la del ion OH⁻. De acuerdo con cualquiera de los dos modelos de reacción expuestos, las velocidades específicas de cloración sobre las aminas varían directamente con la basicidad (o el carácter nucleófilo) del sustrato nitrogenado.

⁴² L. C. Adam, I. Fábian, K. Suzuki, G. Gordon, Inorg. Chem., 31, 3534-3541 (1992).

2.4 N-HALOAMINAS

2.4.1 ESPECIACIÓN DE N-HALOAMINAS EN DISOLUCIÓN ACUOSA

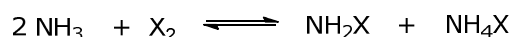
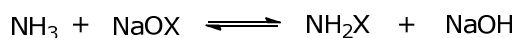
El ácido hipocloroso reacciona rápidamente con el amoníaco para formar, según las condiciones de la reacción, mono-, di- o tricloraminas. La formación de los distintos productos está condicionada por el pH del medio de reacción, la concentración de iones haluro, así como por la relación entre las concentraciones iniciales del halógeno y amoníaco⁴². Otros factores que se deben considerar en este tipo de reacciones son el tiempo de reacción y la temperatura. Este comportamiento es común para todos los halógenos por lo que se realizará una visión general de la formación de N-haloaminas.

Las monohaloaminas se forman rápidamente por reacción entre el amoníaco y el correspondiente ácido hipohaloso según la siguiente reacción:



Dependiendo los productos de reacción del pH del medio, de las concentraciones relativas de ácido hipohaloso y amoníaco, del tiempo de reacción y de la temperatura. Por lo general, se forman predominantemente en disolución alcalina ($\text{pH} > 8$). Para el caso del ácido hipocloroso, además, la relación entre concentraciones, $[\text{HOCl}]/[\text{NH}_3]$, ha de ser menor o igual que 1. Esta reacción ha sido estudiada por diversos autores^{43,44,45,46}, todos ellos afirman que la reacción es de segundo orden, siendo de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos. Además la influencia del pH y de la fuerza iónica sobre la velocidad de reacción, les permite postular que las moléculas que participan en la etapa lenta determinante de la velocidad de reacción son moléculas neutras.

Otros posibles métodos para obtener monohaloaminas consisten en la reacción del correspondiente hipohalito o del halógeno molecular con el amoníaco⁴⁷:



Las dihaloaminas se obtienen a través de la reacción de la monohaloamina con el ácido hipocloroso. Este proceso está favorecido por una relación de

⁴³ I. Weil, J. C. Morris, J. Am. Chem. Soc., 71, 1664-1671 (1949).

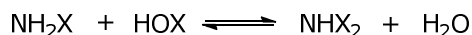
⁴⁴ N. Anbar, G. Yagil, J. Am. Chem. Soc., 84, 264-277 (1978).

⁴⁵ Hull, Davies, Larry, Rosemblat, J. Am. Chem. Soc., 31, 3050 (1966).

⁴⁶ R. Chapin, J. Am. Chem. Soc., 51, 2112-2117, (1929).

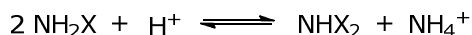
⁴⁷ P. Kovacic, M. K. Lowery, K. W. Field, Chem. Rev., 70(6), 639-665 (1970).

concentraciones $[\text{HOX}]/[\text{NH}_3]$ mayor que 1, o si $3 \leq \text{pH} \leq 8$, siendo el producto mayoritario cuando está entre $4 \leq \text{pH} \leq 5$.

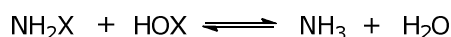


La velocidad de reacción en este caso es menor debido a la disminución de la capacidad nucleófila de la monohaloamina en relación con el amoníaco.

Las dihaloaminas también se pueden obtener mediante la reacción de desproporción de la correspondiente N-monohaloamina en medio ácido, a través de la reacción:



Las trihaloaminas se pueden formar por dos vías: por reacción del amoníaco con el correspondiente ácido hipohaloso en gran exceso o bien por reacción de la dihaloamina con dicho ácido. Estas haloaminas se forman en un medio ácido, son predominantes cuando el $\text{pH} < 3$.



En este caso, la velocidad de reacción es menor que en las reacciones de formación anteriores, debido a la disminución del carácter nucleófilo de la amina.

Soulard et al.^{12,13} a partir de medidas espectrofotométricas, han elaborado una serie de diagramas en los que se recoge una información bastante completa sobre la especiación del sistema halógeno/amoníaco en disolución acuosa. En estos diagramas se representan los porcentajes de las distintas especies (halógeno libre residual, halógeno perdido por la descomposición, mono-, di- y trihaloamina) frente al pH y a $\log R$ (R es la relación entre la concentración inicial de halógeno y la de amoníaco). Estas representaciones les han permitido delimitar las zonas de predominio de cada especie, Figura 2.4.1-1. Además, todas las haloaminas presentan unas velocidades de descomposición menores a las de las velocidades de formación respectivas.

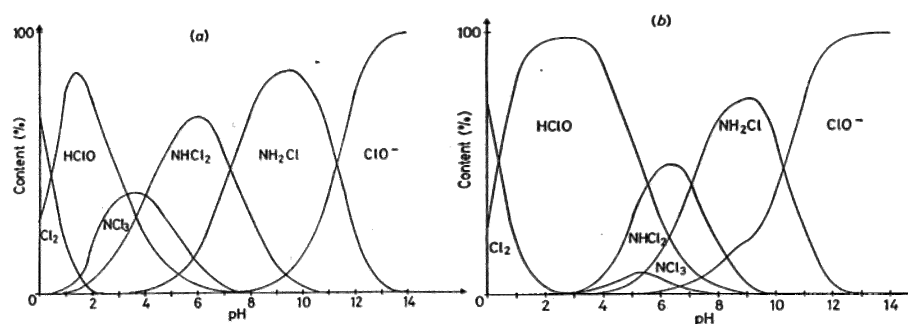
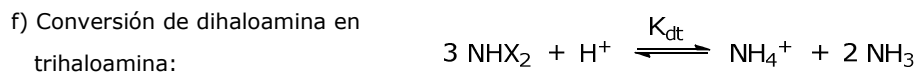
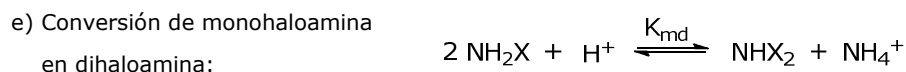
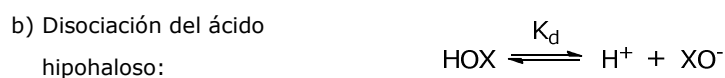
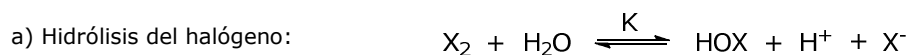


Figura 2.4.1-1: Distribuciones teóricas del cloro y de cloraminas en función del pH, $[Cl^-] = 10^{-3} M$, $R = 1$. a) $[Cl]_i = 10^{-4} M$, b) $[Cl]_i = 10^{-5} M$. $[Cl]_i = [Cl_2] + [HOCl]$.

El comportamiento de estas especies se puede explicar teniendo en cuenta los siguientes equilibrios:

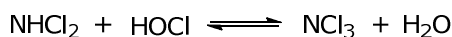
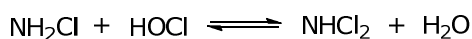
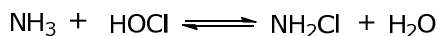


Aplicando estos equilibrios y la ley de conservación de la masa para el nitrógeno y para el ion "X⁺", obtendremos un sistema no ideal de ocho ecuaciones con ocho incógnitas, que se resuelve por iteración para cualquier valor de pH y de log R. Las constantes de equilibrio K_{hm} , K_{md} , K_{dt} a 25 °C referidas al cloro se recogen en la Tabla 2.4.1-1.

Tabla 2.4.1-1: Constantes de equilibrio para la hidrólisis de la monocloramina, desproporción de la monocloramina y desproporción de la dicloramina¹².

Constantes equilibrio	K _{hm}	K _{md}	K _{dt}
Cl ₂	4x10 ⁻⁷ M	5,2x10 ⁶ M ⁻¹	1,7x10 ⁴ M ⁻¹

En el caso de que el ácido hipohaloso fuese el ácido hipocloroso las reacciones de formación de las cloraminas respectivas serían:



Además de la reacción con el amoníaco, tanto el ácido hipocloroso como el cloro reaccionan con aminas primarias y secundarias de forma rápida, obteniéndose los productos monoclorados o diclorados en el caso de aminas primarias, dependiendo de las condiciones de la reacción. Para las aminas secundarias sólo puede obtenerse el correspondiente derivado monoclorado.

2.4.2 REACTIVIDAD DE LAS N-HALOAMINAS

La química de las N-haloaminas ha recibido una considerable atención a través de los años, tanto en el campo sintético como en el mecanicista. Mellor⁴⁸ y Gmelin⁴⁹ estudiaron los derivados halogenados de nitrógeno. Posteriormente debido a la importancia de estos compuestos en los procesos de purificación de aguas, Berliner⁵⁰ estudió los derivados clorados del amoníaco. Probablemente la N-haloamina mejor descrita en la literatura sea la cloramina, revisada por Drago⁵¹ o por Colton y Jones⁵². Schmitz⁵³ estudió el uso de varias N-haloaminas como precursores de diversas reacciones orgánicas. Kovacic, Lowery y Field han realizado una amplia revisión de la química de estos compuestos⁴⁷.

⁴⁸ J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol.VIII, Longmans, Green and Co., New York, N.Y., 1928.

⁴⁹ "Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie", 8th ed, R. J. Meyer, Ed., No.6, Verlag Chemie, 1927.

⁵⁰ J. F. T. Berliner, J. Amer. Water Works Assoc., 23, 1320 (1931).

⁵¹ R. S. Drago, J. Chem. Educ., 34, 541 (1957).

⁵² E. Colton and M. M. Jones, J. Chem. Educ., 32, 485 (1955).

⁵³ E. Schmitz, Angew. Chem., 73, 23 (1961); Chem. Abstr., 55, 11384 (1961).

La determinación del contenido en halógeno de las N-haloaminas se puede realizar mediante la valoración del iodo liberado a partir de una disolución acidulada de IK y el N-halocompuesto frente a una disolución patrón de tiosulfato⁵⁴. Para determinar el contenido en nitrógeno puede realizarse su conversión a amoníaco^{54,55} o utilizar el método Dumas⁵⁴. La concentración de la cloramina en disolución acuosa puede ser determinada por colorimetría con p-aminodimetilanilina⁵⁶ o bien haciendo uso del método espectrofotométrico asumiendo el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer⁵⁷. El espectro de absorción en la región del IR muestra entre 500-670 cm^{-1} la presencia de una banda que se asigna a enlaces N—Cl y N—Br. El espectro de absorción en la región del UV presenta bandas de absorción cuyos máximos se sitúan entorno a 250 y 320 nm para las N-cloro y N-bromaminas respectivamente. A continuación se muestran los espectros de absorción de UV para la mono-, di- y tricloramina⁵⁸, Figura 2.4.2-1.

Las N-haloaminas forman parte de una gran variedad de reacciones orgánicas. Por ejemplo, la clororamina y la bromamina reaccionan con los organometales, reactivos de Grignard, formando aminas primarias. Sin embargo las dibromaminas y el tricloruro de nitrógeno con estos reactivos dan lugar a aminas primarias y secundarias.

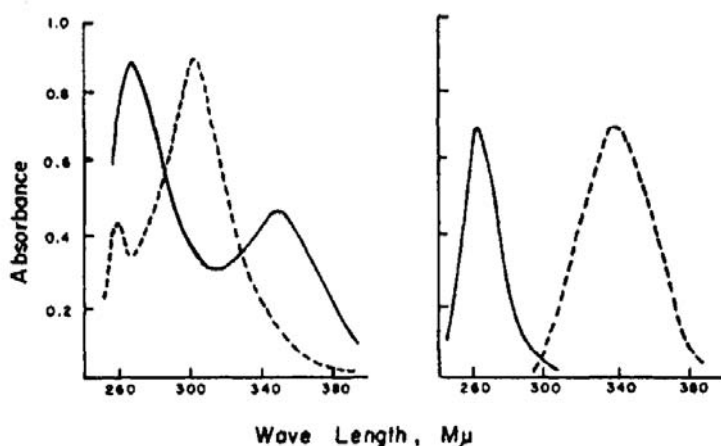


Figura 2.4.2-1: Espectros de absorción ultravioleta de cloraminas en CCl_4 .

Izquierda: - - Dicloramina $0,28 \times 10^{-3}$ g/ml, — Tricloramina $0,28 \times 10^{-3}$ g/ml
Derecha: - - Cloro $0,68 \times 10^{-3}$ g/ml, — Monocloramina $0,92 \times 10^{-3}$ g/ml

⁵⁴ P. Kovacic, C. T. Goralski, J. J. Hiller, J. A. Levisky, R. M. Lange, J. Am. Chem. Soc., 87, 1262 (1965).

⁵⁵ C. T. Dowell, W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc., 39, 896 (1917).

⁵⁶ A. Palin, Analyst, 70, 203 (1945).

⁵⁷ J. Kleinberg, M. Tecotzky, L. F. Audrieth, Anal. Chem., 26, 1388 (1954).

⁵⁸ F. W. Czech, R. J. Fuchs, H. F. Antczak, Anal. Chem., 33, 705-707 (1961).

Coleman^{59,60,61,62,63}, ha estudiado la reacción de diferentes derivados de alquilaminas con estos reactivos, concluyendo que las reacciones de las N,N-dicloroalquilaminas originan mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias, las N-clorodialquilaminas forman aminas secundarias y terciarias y, las N-cloroalquilaminas dan lugar a aminas primarias y secundarias. Por otra parte, Coleman⁶⁴ ha descubierto que el uso de dialquilmagnesio con cloramina origina aminas primarias con altos rendimientos.

Las N-haloaminas reaccionan mediante la adición a un doble enlace con compuestos insaturados tales como olefinas, acetilenos, α - β cetonas insaturadas. Coleman^{65,66,67} et al. han realizado un estudio de la reacción del tricloruro de nitrógeno con compuestos que presentan un doble enlace carbono-carbono, como por ejemplo: 1- y 2- buteno, etileno, propileno, 2-penteno, isobutileno, y ciclohexeno, siendo en todos estos casos los productos de reacción fundamentalmente β -cloroalquilaminas que procedían de los correspondientes N,N-dicloro derivados formados inicialmente.

Bajo determinadas condiciones, las N-haloaminas se pueden utilizar sintéticamente como agentes capaces de originar derivados aminados de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, la N-clorodimetilamina en medio ácido y en presencia de varios sustratos (benceno, tolueno, clorobenceno, naftaleno) es capaz de formar N,N-dimetilarilaminas⁶⁸, a través de un mecanismo de sustitución electrofílica.

Las cloraminas reaccionan con aldehídos para dar N-cloroimina⁶⁹. Las ceto-cloroiminas⁷⁰ se obtienen por la acción del cloro o bien de alquil hipocloritos con compuestos del tipo $RR' C=NMgX$, derivados de los reactivos de Grignard.

También son de gran interés las reacciones de formación de hidracinas a partir de las reacciones de la cloramina con amoníaco y aminas; en la Tabla 2.4.2-1, aparecen resumidas este tipo de reacciones.

⁵⁹ G. H. Coleman, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 50, 1193-1196 (1928).

⁶⁰ G. H. Coleman, C. B. Yager, J. Am. Chem. Soc., 51, 567-569 (1929).

⁶¹ G. H. Coleman, H. Soroos, C. B. Yager, J. Am. Chem. Soc., 55, 2075-2080 (1933); 56, 965-966 (1934).

⁶² G. H. Coleman, M. A. Buchanan, W. L. Paxson, J. Am. Chem. Soc., 55, 3669-3672 (1933).

⁶³ G. H. Coleman, J. Am. Chem. Soc., 55, 3001 (1933).

⁶⁴ G. H. Coleman, R. F. Blomquist, J. Am. Chem. Soc., 63, 1692 (1941).

⁶⁵ G. H. Coleman, G. M. Mullins, E. Pickering, J. Am. Chem. Soc., 50, 2739-2741 (1928).

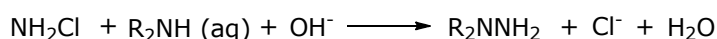
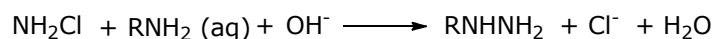
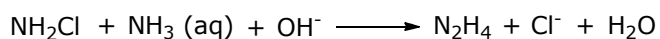
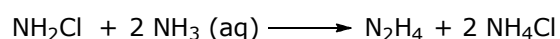
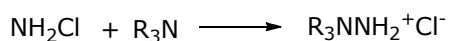
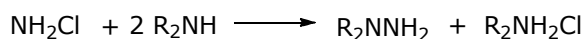
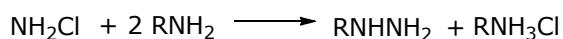
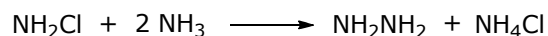
⁶⁶ G. H. Coleman, H. P. Howells, J. Am. Chem. Soc., 45, 3084-3089 (1923).

⁶⁷ G. H. Coleman, A. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 50, 2754-2757 (1928).

⁶⁸ H. Bock, K. Kompa, Angew. Chem., 77(17-18), 807-808 (1965).

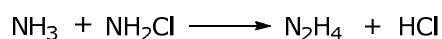
⁶⁹ C. R. Hauser, M. L. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 52, 2050-2054 (1930).

⁷⁰ C. R. Hauser, H. A. Humble, G. J. Haus, J. Am. Chem. Soc., 54, 2476-2480 (1932).

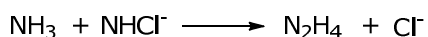
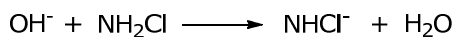
Tabla 2.4.2-1: Reacciones de cloramina con aminas⁷¹

Estudios cinéticos muestran que la reacción de formación de hidracina a partir de cloramina y amoníaco, en medio acuoso, en un intervalo de pH desde 10 a 14 es de orden uno respecto a la cloramina y al amoníaco y es independiente de la concentración de base. Sin embargo en condiciones muy alcalinas la reacción es de catálisis básica. De acuerdo con esto se proponen dos mecanismos para la síntesis de las hidracinas:

a) la reacción que es independiente de base tiene lugar a través de un ataque nucleófilo del amoníaco sobre la cloramina,



b) en la reacción catalizada por bases tiene lugar un preequilibrio rápido en el que se forma el ión NHCl^- seguido del ataque por amoníaco.

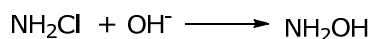


Otro posible mecanismo propuesto en la bibliografía y que da lugar a la formación de hidracina consiste en la descomposición de la cloramina en medio alcalino formando hidroxilamina como intermedio de reacción^{72,73,74}. La reacción

⁷¹ E. Colton, M. M. Jones, J. Chem. Educ., 32, 485 (1955).

⁷² M. Anbar, G. Yagil, J. Am. Chem. Soc., 84, 1790-1796 (1962).

tiene lugar a través de un mecanismo S_N2 , en el que la hidroxilamina reacciona con una molécula de cloramina originando una imina de acuerdo con el esquema siguiente:



Se han estudiado también las reacciones de las N-cloraminas con compuestos de azufre y con derivados de fósforo. Las N-cloraminas se han utilizado para la síntesis de compuestos carbonílicos vía deshidrohalogenación e hidrólisis⁷⁵; también actúan como agentes halogenantes de compuestos alifáticos y aromáticos, de alcanos, de haluros de alquilo, de éteres y de otros compuestos.

2.4.3 FORMACIÓN DE N-HALOAMINAS

Se han realizado numerosos estudios sobre la halogenación de compuestos nitrogenados. En estos procesos, en general, influyen la acidez del medio, la relación entre la concentración del agente halogenante y la concentración del compuesto nitrogenado, el tipo de agente halogenante, etc. Algunos de los estudios más significativos realizados se discuten a continuación.

Se han llevado a cabo diversos estudios de halogenación de amidas, con agentes halogenantes (halógenos, ácidos hipohalosos/hipohalitos). Rhoda et al.⁷⁶ han establecido que en la cloración de amidas probablemente participaba la especie acil-hipoclorito además del ácido hipocloroso. Wayman y Thomm⁷⁷ han empleado diferentes agentes clorantes, concluyendo que el orden de reactividad era $\text{HOCl} < \text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{COOCl}$ y además proponiendo un mecanismo de cloración tanto por ion hipoclorito como por ácido hipocloroso.

En lo que respecta a la halogenación de aminas, uno de los primeros estudios fue el realizado por Chapin⁴⁶, en 1929 sobre la cloración del amoníaco por Cl_2 en disolución acuosa y analizando los productos de dicha reacción ha determinado qué productos se obtienen según el pH; así cuando el $\text{pH} < 4,4$ se forma mayoritariamente tricloruro de nitrógeno, cuando el $\text{pH} > 4,4$ el producto mayoritario es la dicloramina, y por encima de pH 8,5 solamente se obtiene

⁷³ R. E. McCoy, J. Am. Chem. Soc., 76, 1447-1448 (1954).

⁷⁴ W. J. Le Noble, Tetrahedron Lett., 7, 727-730 (1966).

⁷⁵ W. E. Bachmann, M. P. Cava, A. S. Dreiding, J. Am. Chem. Soc., 76, 5554-5555 (1954).

⁷⁶ Mauger, P. Rhoda, F. G. Soper, J. Chem. Soc., 71-75 (1946).

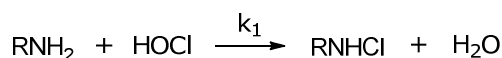
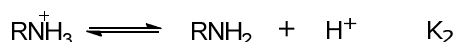
⁷⁷ M. Wayman, E. W. C. W. Thomm, Can. J. Chem., 47(14), 2561-2567 (1969); 47(18), 3289-3297 (1969).

monocloramina. Estos resultados fueron corroborados por Metcalf⁷⁸ mediante el estudio de los espectros de absorción de las especies a distintos valores de pH: cuando el pH > 8 el espectro de absorción correspondía a una mezcla de monocloramina e hipoclorito, para valores de pH comprendidos entre 5 y 8 el espectro muestra una mezcla de monocloramina y dicloramina mientras que, cuando el pH < 3 el espectro se corresponde con el de la tricloramina. Posteriormente Corbertt, Metcalf y Soper⁷⁹ estudiaron la reacción entre el amoníaco y el cloro en disolución acuosa determinando las constantes de hidrólisis de las cloraminas formadas.

Weil y Morris⁴³ publican en 1949 un trabajo que se puede considerar clave en la interpretación de las reacciones de cloración de compuestos nitrogenados. Han estudiado la reacción del amoníaco, metilamina y dimetilamina con ClO⁻ en medio ácido (pH=4-6) y en medio básico (pH=10-12), utilizando simultáneamente medidas iodométricas o espectrofotométricas para el seguimiento de la reacción. Encontrando que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ClO⁻, de orden uno con respecto a la concentración de compuesto nitrogenado y una dependencia compleja con respecto a la concentración de protones; en medio ácido la velocidad de reacción aumenta al aumentar el pH y en medio alcalino la velocidad disminuye a medida que aumenta el pH.

Para interpretar esta dependencia compleja proponen un mecanismo de reacción y encuentran que hay dos posibles mecanismos diferentes que conducen a una ecuación de velocidad coherente con los resultados experimentales. Por ejemplo, para la reacción de metilamina con ClO⁻ proponen dos mecanismos:

a) mecanismo molecular:

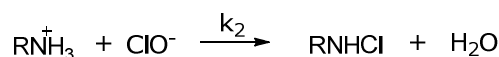
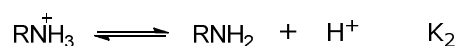


$$v_1 = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

⁷⁸ W. S. Metcalf, J. Chem. Soc., 148-150 (1942).

⁷⁹ R. E. Corbertt, W. S. Metcalf, F. G. Soper, J. Am. Chem. Soc., 1927-1929 (1953).

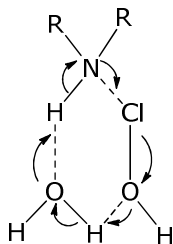
b) mecanismo iónico:



$$v_2 = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Estas dos ecuaciones de velocidad presentan la misma dependencia con el pH, por lo que ambos mecanismos son cinéticamente indistinguibles.

Estos autores concluyen suponiendo, que el mecanismo de reacción deberá transcurrir a través de un mecanismo molecular ya que para una situación de este tipo resulta más fácil de imaginar la formación de un complejo activado que se puede formar a partir de las moléculas neutras utilizando el par de electrones del N que a partir de las especies iónicas. De ser esto cierto, la reacción sería similar a una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ o de desplazamiento nucleófilo y, en ese caso, las velocidades de reacción deberían variar como el carácter básico del compuesto nitrogenado. Sin embargo, no es probable que estos nitrógenos desplacen el grupo hidroxilo de la molécula de HOCl, a menos que se produzca simultáneamente la neutralización del hidroxilo. Basándose en esto, postulan un estado de transición cíclico en el que la combinación del hidrógeno y del hidroxilo se produce simultáneamente al desplazamiento. Todo este proceso deberá ser un proceso concertado, en principio asistido por una molécula de agua, de esta forma la configuración cíclica es más estable.



De acuerdo con los resultados y suponiendo que la reacción transcurre a través de un mecanismo molecular obtienen las siguientes ecuaciones para la constante de velocidad del mecanismo molecular en cada caso:

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = 2,5 \times 10^{10} e^{-2500/RT} [\text{NH}_3][\text{HOCl}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NHCl}]}{dt} = 6,0 \times 10^{13} e^{-4500/RT} [\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HOCl}]$$

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_2\text{NCl}]}{dt} = 1,2 \times 10^{11} e^{-800/RT} [(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{HOCl}]$$

Donde los valores correspondientes a la energía de activación están expresados en kilocalorías.

De acuerdo con estos resultados las constantes de velocidad para un mecanismo molecular a 25 °C serán:

$$k(\text{NH}_2\text{Cl}) = 6,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(\text{CH}_3\text{NHCl}) = 5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k((\text{CH}_3)_2\text{NCl}) = 5,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En la Figura 2.4.3-1 se representa la dependencia de la constante de velocidad de segundo orden con el pH en cada caso, así como los valores experimentales.

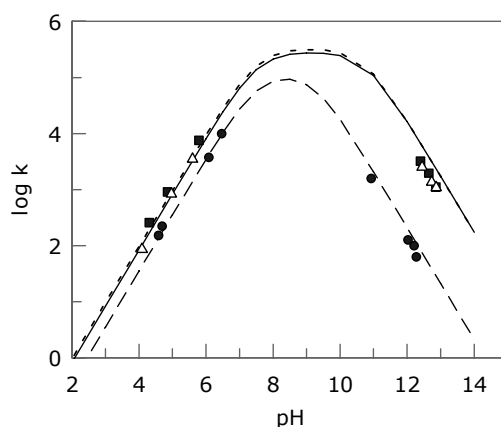


Figura 2.4.3-1: Representación del perfil teórico del log k vs. pH, junto con los resultados experimentales. T = 25 °C. ● NH₃, ■ CH₃NH₂, Δ (CH₃)₂NH.

— — NH₃ - - - CH₃NH₂ ——— (CH₃)₂NH

Casi simultáneamente, a este estudio, Edmond y Sopper⁸⁰ han investigado la cloración de dialquilaminas con HOCl, concluyendo que la reacción es muy rápida en medio neutro, disminuyendo su velocidad al aumentar el pH.

Margerum³⁴ ha estudiado la cloración por Cl₂ y HOCl de amoníaco, metilamina y algunos aminoácidos, utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido y en condiciones de aislamiento con respecto al compuesto nitrogenado. En estas condiciones los autores han encontrado unas constantes de velocidad ($k \cong 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) para la reacción con Cl₂ próximas a las velocidades límites para las reacciones de control por difusión mientras que en el caso de las reacciones con HOCl las constantes de velocidad son menores ($k \cong 10^6\text{--}10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Comparando ambas reacciones, los autores han observado un aumento de la constante de velocidad al aumentar la basicidad de las aminas exceptuando al amoníaco, para la reacción con HOCl. Esto les hace suponer que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se produce un ataque nucleófilo sobre el átomo de Cl del HOCl.

Antelo y colaboradores han realizado algunos estudios sobre la cloración de compuestos nitrogenados. Así, la cloración de dietanolamina en medio alcalino⁸¹ es una reacción de orden dos global, orden uno respecto a cada uno de los reactivos, mostrando una dependencia lineal inversa de la constante de velocidad con la concentración de NaOH. A partir de las observaciones plantean un mecanismo de reacción entre la amina libre y el ácido hipocloroso. La etanolamina⁸² reacciona con el hipoclorito en medio alcalino a través del mismo tipo de mecanismo. En la Figura 2.4.3-2 se muestran los perfiles teóricos obtenidos para la dependencia de la constante de velocidad de orden dos con el pH para estas dos especies.

⁸⁰ C. R. Edmond, F. G. Sopper, J. Chem. Soc., 2942-5 (1949).

⁸¹ J. M. Antelo, F. Arce, F. Barbadillo, J. Casado, A. Varela, Rev. Port. Quim., 22, 75 (1980).

⁸² J. M. Antelo, F. Arce, F. Barbadillo, J. Casado, A. Varela, Environ. Sci. Technol., 15(8), 912-917 (1981).

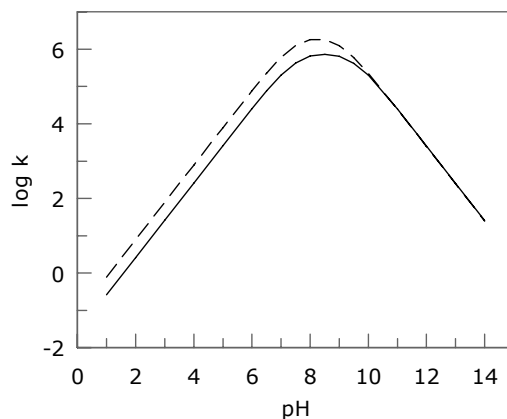


Figura 2.4.3-2: Representación del perfil teórico del log k vs. pH.

———— Etanolamina - - - Dietanolamina

En 1989, Matte et col⁸³. han estudiado la cinética de formación de N-clorodimetilamina y N-clorodietilamina con HOCl en medio acuoso. El estudio se ha realizado mediante la técnica espectrofotométrica de flujo detenido; en medio básico la reacción se ha seguido fijando la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del hipoclorito (290 nm) mientras que en medio ácido el seguimiento de la reacción se ha realizado a 270 nm correspondiéndose esta longitud de onda con el máximo de absorción de la N-cloramina formada. En todos los casos, la concentración de amina ha estado en exceso pudiéndose aplicar la condición de aislamiento. En estas condiciones, los autores, han encontrado que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de cada uno de los reactivos y obtienen una dependencia de la constante de velocidad con el pH, en forma de campana, es decir la constante de velocidad aumenta al aumentar el pH del medio hasta alcanzar un valor máximo, a partir de cual se produce una disminución de la constante de velocidad al seguir aumentando el pH, como se puede observar en la Figura 2.4.3-3.

⁸³ D. Matte, B. Solastiouk, A. Merlin, X. Deglise, Can. J. Chem., 67, 786-791 (1989).

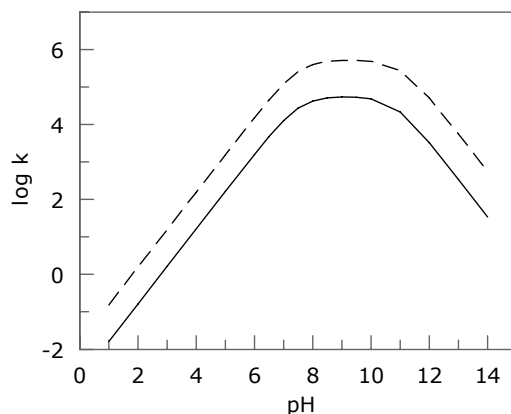
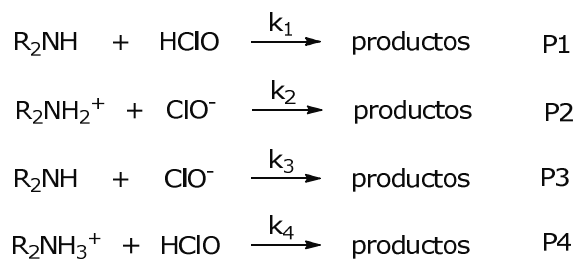


Figura 2.4.3-3: Representación del perfil teórico del log k vs. pH.

———— Dimetilamina - - - Dietilamina

De acuerdo con los resultados experimentales, y teniendo en cuenta los equilibrios de ionización de cada una de las especies reactivas, proponen cuatro posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción:



Partiendo de la ecuación para la velocidad de reacción experimental.

$$v = k_{\text{exp}} [\text{Cl}]_{\text{T}} [\text{Am}]_{\text{T}}$$

Teniendo en cuenta los equilibrios ácido-base de cada una de las especies y realizando un balance de materia a la concentración de amina total y de cloro total presentes en el medio, realizan un desarrollo matemático para esta constante de velocidad experimental que les permite obtener una expresión de k_{exp} para cada una de las etapas. La forma de la representación de la dependencia de la constante de velocidad con el pH les permite rechazar dos de las 4 etapas propuestas, P3 y P4, ya que no adquieren forma de campana y les lleva a la conclusión de que las otras dos etapas son indistinguibles cinéticamente.

Con el fin de obtener los parámetros energéticos que les permitieran poder discernir de entre estos dos procesos han realizado un estudio de la influencia de la temperatura a un pH determinado, obteniendo unas energías de activación para el proceso en el que intervienen las dos especies iónicas casi tres veces superior que para el proceso entre especies neutras, siendo estos valores próximos a las energías de activación correspondiente a una reacción de control por difusión. Por otra parte, han realizado un estudio en medio ácido en presencia de una concentración apreciable de iones Cl^- observando que estas cinéticas están limitadas al control por difusión ($k \approx 10^8\text{-}10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), lo que les ha permitido suponer que la reacción de cloración de estas aminas tiene lugar sobre la amina no protonada, a pesar de ser esta especie minoritaria en medios ácidos. Estos resultados los extrapolan a la reacción con HOCl , aunque la experiencia no permite excluir una reacción de tipo iónico.

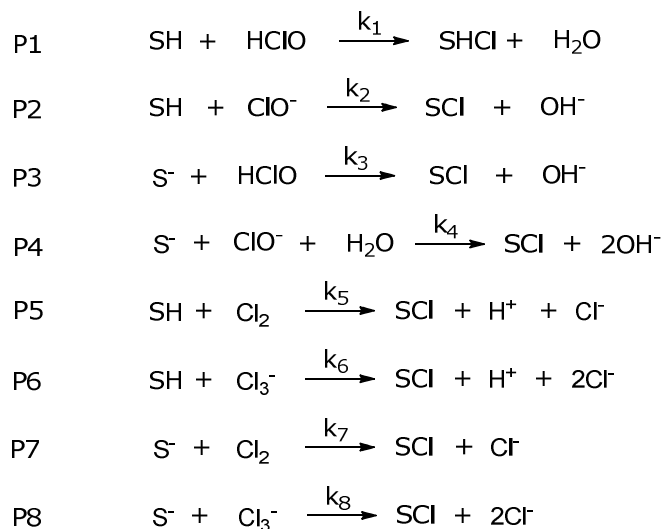
Todos estos resultados les sugieren que la reacción ha de transcurrir a través de la formación de un intermedio de reacción asistido por una molécula de agua lo que permitiría explicar el orden de magnitud de las energías de activación y de las constantes de velocidad.

Más tarde, estos mismos autores, han realizado un estudio cinético similar de la N-cloración de succinimida con HOCl ⁸⁴, basándose en un estudio previo realizado por Higuchi. El estudio de esta reacción se ha realizado en las mismas condiciones experimentales: han utilizado un espectrofotómetro de flujo detenido, siguiendo la reacción a la longitud de onda correspondientes a los máximos de absorción del ClO^- (en medio básico) y de la N-clorosuccinimida formada (en medio ácido) y, estando la concentración de succinimida prácticamente constante en el transcurso de la reacción. Los resultados experimentales les han permitido:

- determinar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de cada uno de los reactivos,
- comprobar la dependencia del pH con la constante de velocidad, obteniendo de nuevo una representación en forma de campana,
- obtener los parámetros de activación correspondientes a este proceso, a partir de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción a un pH determinado.
- observar una dependencia lineal de la constante de velocidad con la concentración de iones Cl^- en medio ácido y,
- proponer 8 posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción, resultado de la combinación de todas las posibles especies presentes en el medio. Dos de

⁸⁴ D. Matte, B. Solastiouk, A. Merlin, X. Deglise, Can. J. Chem., 70, 89-97 (1992).

las cuales sólo serían válidas para el estudio de la reacción en presencia de iones Cl^- .



Teniendo en cuenta estos hechos, llegan a proponer como etapa determinante de la velocidad de reacción dos etapas cinéticamente indistinguibles (P2 y P3). De estas dos posibles etapas llegan a establecer como etapa más probable la etapa P2, en la que se produce un ataque nucleófilo de la succinimida ionizada sobre el HOCl.

Estos mismos autores han publicado en 1993 una discusión detallada sobre la imposibilidad de distinguir cinéticamente estos dos mecanismos, iónico y molecular, ya que conducen a la misma dependencia con el pH, la fuerza iónica y la composición del medio, por lo que habría que recurrir a otros procedimientos para confirmar el mecanismo través del cual tiene lugar la reacción.

Generalmente, se había aceptado^{85,86} que la cloración de aminas terciarias se producía mediante ruptura de un enlace C—N y formación de una amina secundaria y formaldehído, siendo la amina secundaria la que se cloraba. El estudio de la cloración de la amina terciaria (N,N)-dimetiletanolamina⁸⁷, también en medio alcalino y de orden global dos, ha mostrado nuevamente que la etapa determinante

⁸⁵ E. H. White, D. J. Woodcock, *The Chemistry of the Amino Group*. Editor: Saul Patai. Editorial: Wiley Interscience Publications. Londres, Inglaterra (1968).

⁸⁶ Dennis, Jr. William H., L. A. Hull, D. H. Rosenblatt, *J. Org. Chem.*, 32(12), 3783-7 (1967).

⁸⁷ J. M. Antelo, F. Arce, J. L. Armesto, J. Casado, A. Varela, *An. Quím.*, 79(2), 196-204 (1983).

de la velocidad de reacción tenía lugar entre el ácido hipocloroso y la amina libre, produciéndose ion clorodimetiletanolamonio, que posteriormente se descomponía.

Para el caso de la etildietanolamina⁸⁸, el mecanismo propuesto ha sido similar, el ácido hipocloroso reacciona con el anión N-etildietanolamina. También es similar al mecanismo que se ha propuesto⁸⁹ para la cloración de metiletanolamina, trimetilamina y dietiletanolamina.

Pocin et al⁹⁰. han estudiado la cloración de metilamina y N-Cl-metilamina, llegando a conclusiones similares a las obtenidas por Weil y Morris⁴³.

En todos estos estudios se ha encontrado un hecho en común, y es que la entalpía del estado de transición para la etapa elemental correspondiente a la transferencia de cloro tiene un valor inferior al que le correspondería a un proceso de control por difusión. Sin embargo, los valores de las constantes de velocidad no parecen indicar que el proceso sea de control por difusión.

En un trabajo reciente²⁴ se ha estudiado la cloración de dipéptidos por ácido hipocloroso, concluyendo que la reacción tiene lugar entre el ácido hipocloroso y el grupo amino libre del dipéptido. Estos autores han encontrado resultados similares en el estudio de la reacción de cloración de α -aminoácidos^{91,92}.

En 1995, Antelo et. al⁹³. han publicado un estudio cinético sobre la cloración de siete compuestos nitrogenados, que poseen un grupo amino primario, con HOCl por espectrometría de flujo detenido siguiendo la reacción en el máximo de absorción de la banda del ClO^- o bien de la banda de la N-cloramina formada. El estudio cinético se ha realizado en condiciones tales que el compuesto nitrogenado se encontraba en exceso y, han utilizado disoluciones reguladoras para estudiar la influencia del pH, encontrando una dependencia de la constante de velocidad con el pH en la que se alcanza un valor máximo, característico para cada amina.

En dos de los siete compuestos, sec-butilamina y 2-amino-1-butanol, los estudios se han realizado en un amplio rango de pH pudiéndose en estos casos

⁸⁸ J. M. Antelo, F. Arce, J. L. Armesto, J. Casado, F. J. Penedo, A. Varela, Bull. Soc. Chim. Fr., 101-105 (1984).

⁸⁹ J. M. Antelo, F. Arce, J. L. Armesto, A. García Verdugo, F. J. Penedo, A. Varela, Int. J. Chem. Kinet., 17(11), 1231-1245 (1985).

⁹⁰ J. Poncin, C. Le Cloirec, G. Martin, Env. Tech. Lett, 5(6), 263-274 (1984).

⁹¹ X. L. Armesto, M. Canle, J. A. Santaballa, Tetrahedron, 49, 275-284 (1993).

⁹² X. L. Armesto, M. Canle, M. V. García, M. Losada, J. A. Santaballa, Int. J. Chem. Kinet., 26, 1135-1141 (1994).

⁹³ J. M. Antelo, F. Arce, M. Parajó, Int. J. Chem. Kinet., 27, 637-647 (1995).

construir una curva teórica que corroborase los resultados experimentales, como se puede observar en la Figura 2.4.3-4.

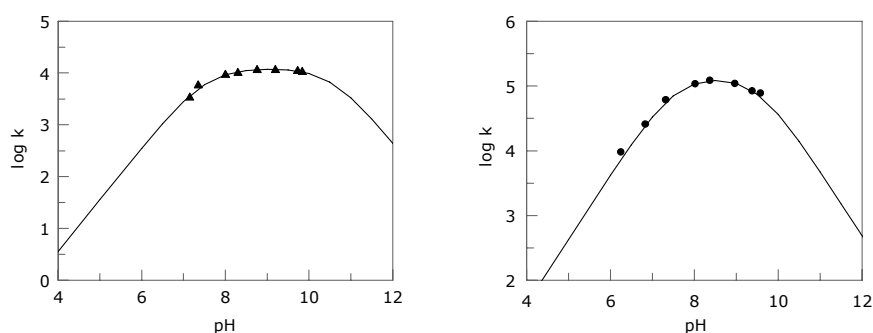


Figura 2.4.3-4: Representación del perfil teórico del log k vs. pH, junto con los resultados experimentales. ▲ sec-butilamina, ● 2-amino-1-butanol.

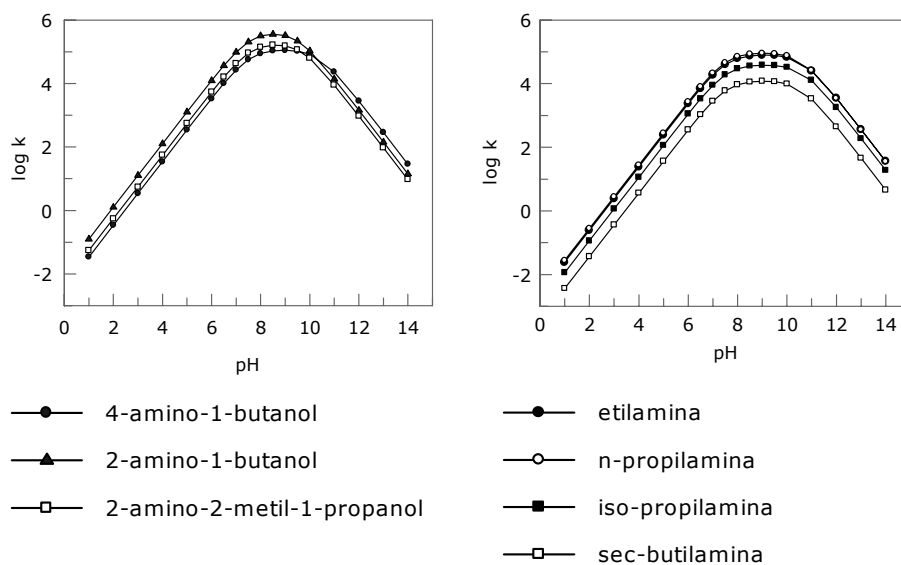
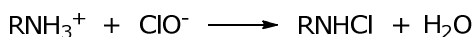
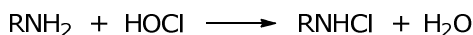


Figura 2.4.3-5: Representación del perfil teórico del log k vs. pH.

En los otros compuestos estudiados sólo se ha podido obtener resultados experimentales en determinadas zonas de pH. Sin embargo, se ha comprobado que la extrapolación de los resultados a todo el rango de pH es coherente con los resultados obtenidos aunque estos estuvieran en una zona muy determinada. En la

Figura 2.4.3-5 se muestran los perfiles obtenidos para los siete compuestos estudiados.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos proponen cuatro posibles etapas que podrían justificar el mecanismo de reacción, como resultado de la posible combinación de todas las especies presentes en el medio (RNH_2 , RNH_3^+ , HOCl , ClO^-). De todas las posibilidades planteadas los resultados experimentales les permiten descartar dos de ellas, sin embargo no les permite distinguir entre las otras dos etapas: reacción entre las dos especies moleculares o entre las dos especies iónicas.



Por otra parte, realizaron el estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción para un valor de pH determinado, determinando unos parámetros de activación. Los resultados muestran, para la reacción molecular, una entalpía de activación por debajo de 20 kJ/mol que es considerado el límite superior para el control de las reacciones por difusión y unos valores negativos para la entropía de activación, lo que les sugiere que el estado de transición es más ordenado que los reactivos; por lo que proponen un estado de transición cíclico asistido por una molécula de agua. Además, los resultados experimentales permiten obtener una buena relación lineal entre el log k y el pK_a y una buena relación lineal de acuerdo con la ecuación de Taft.

Resultados similares se han obtenido en el estudio cinético de la reacción de formación de N-clorobutilaminas con HOCl ⁹⁴. La reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, de orden uno con respecto a la concentración de amina y de orden -1 con respecto a la concentración de OH^- y, se propone un mecanismo molecular para el proceso de transferencia de Cl^+ entre el HOCl y la butilamina. Este estudio se completó con el estudio cinético de descomposición en medio básico de las N-clorobutilaminas y, con el estudio de desproporciónación –con formación de N,N-dicloraminas– en medio ácido. En la Figura 2.4.3-6 se muestran los perfiles teóricos obtenidos para la dependencia de la constante de velocidad con el pH.

⁹⁴ J. M. Antelo, F. Arce, M. C. Castro, J. Crujeiras, J. C. Pérez-Moure, P. Rodríguez, Int. J. Chem. Kinet., 27, 703-717 (1995).

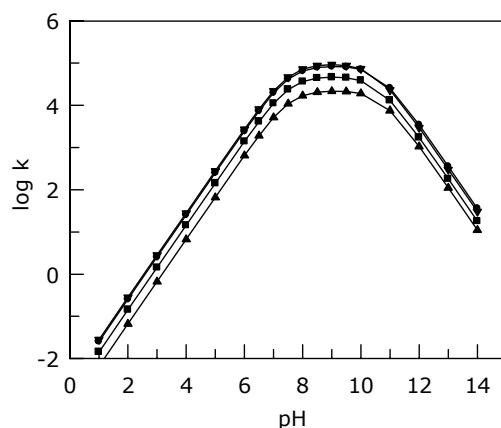


Figura 2.4.3-6: Representación del perfil teórico del log k vs. pH. ● n-butilamina, ■ Sec-butilamina, ▲ Tert-butilamina, ▼ Iso-butilamina.

Estos mismos autores han realizado un estudio cinético de la reacción de cloración de ácidos aminobutíricos⁹⁵ encontrando resultados similares a los de la reacción de cloración de butilaminas, lo que les ha llevado a admitir que el mecanismo molecular para los compuestos estudiados sea el más probable. En ambos casos estos resultados han sido apoyados con cálculos de los valores de la energía de activación. La dependencia de la constante de velocidad con el pH, pasando por un máximo, se muestra en la Figura 2.4.3-7.

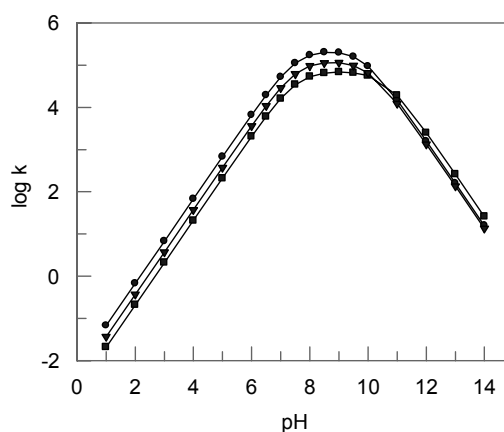


Figura 2.4.3-7: Representación del perfil teórico del log k vs. pH. ● Ácido 2-aminobutírico, ■ Ácido 4-aminobutírico, ▼ Ácido 3-aminobutírico.

⁹⁵ Tesis Juan Carlos Pérez Moure, Dpto. Química-Física, Univ. Santiago de Compostela, 1991.

En un estudio cinético sobre la oxidación de aminas alifáticas, Armesto et. al²⁵, han comparado los resultados obtenidos en las reacciones de cloración de dimetilamina, dietilamina y diisopropilamina con HClO con otros resultados encontrados en la bibliografía para distintos compuestos nitrogenados. El comportamiento cinético encontrado es similar al de otros compuestos, por lo que les hace suponer que la etapa determinante de la velocidad de reacción es la transferencia de Cl^+ desde una molécula de HOCl al átomo de N del grupo amino de una molécula neutra del compuesto nitrogenado y, el estado de transición que proponen para el caso de aminas primarias y secundarias implica al menos la existencia de una molécula de agua. En este mismo trabajo comparan la velocidad de reacción de la dimetilamina con distintos agentes clorantes, concluyendo que no existe una relación entre las constantes de velocidad y el tamaño de los agentes clorantes. En este trabajo los estudios cinéticos se han realizado en un rango de pH comprendido entre 6,5 y 11,5, pudiendo marcar la zona de pH próxima al máximo de la curva; la representación del perfil teórico obtenido con estos resultados se muestra en la Figura 2.4.3-8.

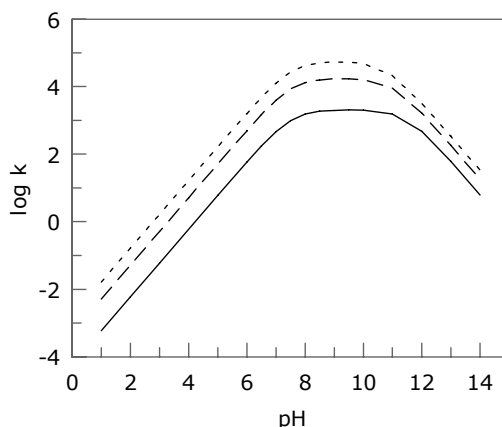


Figura 2.4.3-8: Representación del perfil teórico del log k vs. pH.

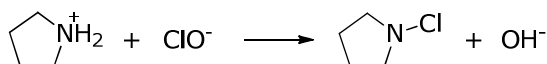
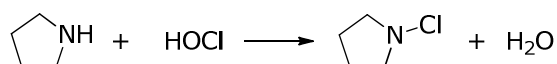
- - - - dimetilamina — — dietilamina — diisopropilamina

En el año 2005, Amoedo⁹⁶ ha presentado, en su tesis doctoral, los estudios cinéticos realizados para la reacción del HOCl con diferentes compuestos nitrogenados cíclicos: pirrolidona, pirrolidona, 2-oxazolidona, 5,5-dimetiloxazolidina-2,4-diona y succinimida. Estos compuestos cíclicos son compuestos que poseen un grupo amino secundario y se ha encontrado para dos de estos compuestos, pirrolidona y succinimida, una dependencia de la constante de velocidad con el pH en forma de campana. Los estudios se han realizado utilizando

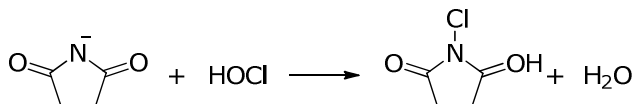
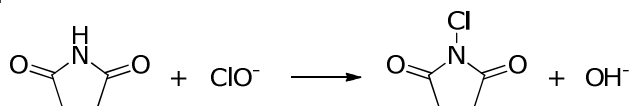
⁹⁶ Tesis F. Andrés Amoedo Cabaleiro, Dpto. Química-Física, Univ. Santiago de Compostela, 2005

un método espectrofotométrico y en condiciones en las que el compuesto nitrogenado ha estado en exceso. Los resultados obtenidos hacen proponer cuatro posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción, resultado de la combinación de las cuatro posibles especies, en forma iónica o neutra, en las que se pueden encontrar las especies reactivas, sin embargo, sólo dos de ellas permiten justificar los resultados experimentales en cada caso.

Pirrolidina:



Succinimida:



Para cada compuesto nitrogenado estas dos posibles etapas son indistinguibles cinéticamente.

Los estudios realizados les ha permitido concluir que estos compuestos nitrogenados reaccionan con el HOCl de forma diferente, a pesar de presentar la misma dependencia de la constante de velocidad con el pH: la reacción de cloración de la pirrolidona tiene lugar a través de un mecanismo molecular mientras que la reacción de cloración de la succinimida tiene lugar a través de la especie iónica del compuesto nitrogenado. Este resultado para la formación de la N-clorosuccinimida es concordante con los obtenidos por Matte⁸⁴.

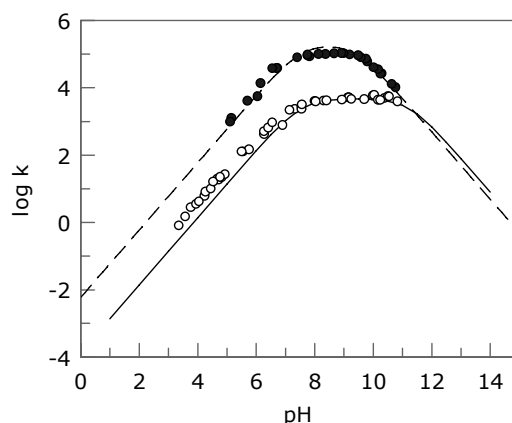


Figura 2.4.3-9: Representación del perfil teórico y de los resultados experimentales. ● Pirrolidina, ○ Succinimida.

En el 2008, Deborde y Urs von Gunten⁹⁷, publicaron un amplio trabajo en el que pretenden dar una perspectiva general de los procesos de cloración que tienen lugar en la obtención de agua potable, haciendo énfasis en la cinética y en los mecanismos de cloración de estas reacciones. Basándose en datos bibliográficos presentan la reactividad de distintos compuestos orgánicos e inorgánicos con cloro.

En cuanto a la reacción de cloración con HOCl de compuestos que presentan un grupo amino, resaltan la rapidez de formación de N-clorocompuestos, estableciendo que esta reactividad es debida a la reacción entre las dos especies neutras de HOCl y compuesto nitrogenado. Recogen numerosos valores bibliográficos de la constante de velocidad de orden dos para distintos compuestos nitrogenados, así: para compuestos amino primarios y secundarios la constante de velocidad es del orden de 10^7 - 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ mientras que para compuestos con un grupo amino terciario es del orden de 10^3 - 10^4 $M^{-1}s^{-1}$. Para el caso de los compuestos amino primarios y secundarios se propone que la reacción tiene lugar a través de un proceso asíncrono en el cual la transferencia del protón del grupo amino al agua precede a la transferencia de Cl^+ desde el HOCl al compuesto nitrogenado.

En el 2010, se ha publicado un estudio teórico⁹⁸ sobre el mecanismo de reacción del amoníaco con HOCl para formar N_2 gas utilizando el programa Gaussian03 y los método B3LYP/6-31G (d,p). El estudio se ha realizado en fase gas, y se han incluido moléculas de agua para determinar la energía en el estado

⁹⁷ M. Deborde, Urs von Gunte, Water Research, 42, 13-51 (2008).

⁹⁸ M. S. Rayson, M. Altarawneh, J. C. Mackie, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski, J. Phys. Chem. A, 114, 2597-2606 (2010).

de transición en solución acuosa. Estos autores han demostrado que el considerar la existencia de moléculas de agua en el estado de transición reduce drásticamente la barrera energética de la reacción implicando la transferencia de un átomo de hidrógeno entre moléculas.

En las siguientes tablas se recogen algunos de los valores de la constante bimolecular para la reacción con HOCl con diferentes compuestos nitrogenados que se han encontrado en esta revisión bibliográfica. En la primera tabla, Tabla 2.4.3-1, se recogen algunos de los valores aportados por diferentes autores, en la segunda se recogen los valores estudiados por un grupo de investigación de la Universidad de A Coruña (Tabla 2.4.3-2) y, en la tercera se resumen aquellos valores referidos a estudios realizados en nuestro grupo de investigación, Tabla 2.4.3-3.

Es conveniente reseñar que dentro de toda la información publicada, se han encontrado datos que han sido atribuidos a nuestro grupo de investigación pero que sin embargo, el grupo no ha referenciado, es decir algunos de los datos atribuidos no han sido recogido fielmente de los trabajos originales. Ésta es una de las causas por las que se ha realizado una revisión más detallada de esta información bibliográfica.

En las tres tablas se puede observar que los valores de las constantes de velocidad para las reacciones de los distintos compuestos nitrogenados con HOCl son del orden de 10^7 - 10^8 M⁻¹s⁻¹. Estas reacciones son muy rápidas, sobre todo en el intervalo de pH=5-9, por lo que para realizar su estudio es necesario utilizar un espectrofotómetro de flujo detenido. En algunos casos, aún disponiendo del equipo apropiado, no se puede realizar el estudio en todo el rango de pH -sobre todo a valores de pH próximos al máximo de la curva y a temperaturas mayores de 25 °C- debido a que son reacciones demasiado rápidas para poder realizar el seguimiento con esta técnica y, en esos casos su estudio está limitado a otras zonas de pH. En estos casos se han extrapolado los valores de la constante de velocidad obtenida a todo el rango de pH pudiendo observarse que los resultados son coherentes.

Tabla 2.4.3-1: Constantes de velocidad para algunos compuestos amino primarios.

Compuesto nitrogenado	pK _a	k _{HOCI} /M ⁻¹ s ⁻¹	Σσ*	n	N ₊	Ref.
Glicilglicina	8,25	0,53 × 10 ⁷ 9 × 10 ⁶	1,58	4,59	4,69	Margerum ³⁴ Armesto ²⁴
Amoníaco	9,24	6,1 × 10 ⁶ 2,8 × 10 ⁶	1,47	4,16	3,98	Morris ⁴³ Margerum ³⁴
Glicina	9,68	11,3 × 10 ⁷ 5,0 × 10 ⁷	0,92	5,11	6,51	Armesto ⁹¹ Margerum ³⁴
Metilamina	10,72	5,0 × 10 ⁸ 1,9 × 10 ⁸	0,98	5,21	6,56	Morris ⁴³ Margerum ³⁴
Dimetilamina	10,78	5,0 × 10 ⁸ 9,8 × 10 ⁷ 6,05 × 10 ⁷	0,49	5,83	7,95	Morris ⁴³ Matte ⁸³ Abia ²⁵
Dietilamina	11,02	5,3 × 10 ⁷ 4,14 × 10 ⁷	0,29	5,20	6,86	Matte ⁸³ Abia ²⁵

Tabla 2.4.3-2: Constantes de velocidad para algunos compuestos amino primarios.

Compuesto nitrogenado	pK _a	k _{H₂OCl} /M ⁻¹ s ⁻¹	Σσ*	n	N ₊	Ref.
Glicina metil ester	8,88	0,43 × 10 ⁷	2,04			Armesto ⁹²
Isoleucina	9,76	6,4 × 10 ⁷				Armesto ⁹¹
Ácido 2-aminopentanoico	9,81	5,8 × 10 ⁷				
Ácido 2-aminohexanoico	9,83	3,2 × 10 ⁷				
Alanina	9,87	3,4 × 10 ⁷		4,66	6,11	
Sarcosina	10,20	10,8 × 10 ⁷		5,65	7,51	
Ácido aminoisobutírico	10,21	3,5 × 10 ⁷				Armesto ⁹²
Ácido 2-piperidinocarboxílico	10,52	6,95 × 10 ⁷				
Ácido 4-piperidinocarboxílico	10,55	7,10 × 10 ⁷				
Prolina	10,65	2,0 × 10 ⁷			7,53	Armesto ⁹¹
Ácido 3-piperidinocarboxílico	10,67	11,2 × 10 ⁷				Armesto ⁹²
MeEtNH	10,92	6,45 × 10 ⁷	0,37			Abia ²⁵
Dipropilamina	10,94	3,81 × 10 ⁷	0,23	5,21	6,81	
Diisopropilamina	11,48	1,80 × 10 ⁷	0,11			
Diisobutilamina	10,40	2,20 × 10 ⁷				
IDPN(*)	5,30	0,029 × 10 ⁷	0,23			

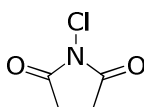
(*) 3,3'-iminodipropionitrile= bis-(2-cyanoethyl)-amine

Tabla 2.4.3-3: Constantes de velocidad para algunos compuestos amino primarios.

Compuesto nitrogenado	pK _a	k _{HOCI} /M ⁻¹ s ⁻¹	Σσ*	n	N ₊	Ref.
Dietanolamina	8,96	7,11 × 10 ⁷			6,34	Antelo ⁸²
Etanolamina	9,47	7,35 × 10 ⁷		4,82	5,97	
Ácido 2-aminobutírico	9,83	8,0 × 10 ⁷ 4,56 × 10 ⁷	1,08			Armesto ⁹¹ Antelo ⁹⁴
Ácido 3-aminobutírico	10,02	3,89 × 10 ⁷	1,02			Antelo ⁹⁴
Ácido 3-aminoisobutírico	10,06	7,15 × 10 ⁷				
Ácido 4-aminobutírico	10,56	7,56 × 10 ⁷	0,87			
2-amino-1-butanol	9,516	1,4 × 10 ⁷				Antelo ⁹³
2-amino-2-metil-1-propanol	9,694	2,71 × 10 ⁷				
4-amino-1-butanol	10,38	8,22 × 10 ⁷				
n-propilamina	10,566	1,02 × 10 ⁸	0,86			
Sec-butilamina	10,56	5,16 × 10 ⁷ 1,31 × 10 ⁷	0,77			Antelo ⁹³
Etilamina	10,636	1,04 × 10 ⁷	0,88	5,01	6,30	
Iso-propilamina	10,67	5,36 × 10 ⁷	0,79	4,81	5,80	
Iso-butilamina	10,49	8,68 × 10 ⁷	0,77			
n-butilamina	10,61	10,3 × 10 ⁷	0,85	5,11	6,34	
Ter-butilamina	10,45	3,20 × 10 ⁷	0,68	4,58	5,11	
Succinimida	9,38	3,2 × 10 ⁷ 2,4 × 10 ⁷ 2,2 × 10 ⁷				Antelo ⁹⁶ Higuchi ¹¹⁵ Matte ⁸⁴
Pirrolidina	11,22	13,1 × 10 ⁷	0,23	5,02	8,11	Antelo ⁹⁶

2.4.3.1 CLORACIÓN CON N-CLOROSUCCINIMIDA

Hasta el momento sólo se han considerado el hipoclorito y las N-cloraminas como posibles agentes clorantes de grupos amino. Sin embargo, existe otro grupo importante de agentes clorantes, que son las N-cloramidas y N-cloroimidas, tales como la N-clorosuccinimida que resulta importante mencionar ya que se ha utilizado en el presente trabajo.



La N-clorosuccinimida (NCS) también llamada N-clorobutanimida o 1-cloro-2,5-pirrolidinadiona es un sólido blanco con un ligero olor a cloro cuando es puro, con un punto de fusión entre 145 y 148 °C, y que presenta una solubilidad limitada en agua, 14 g/L a 20 °C. Con el tiempo adquiere una tonalidad amarilla y un olor demasiado fuerte a cloro pero, es fácilmente recrystalizable a partir de ácido acético.

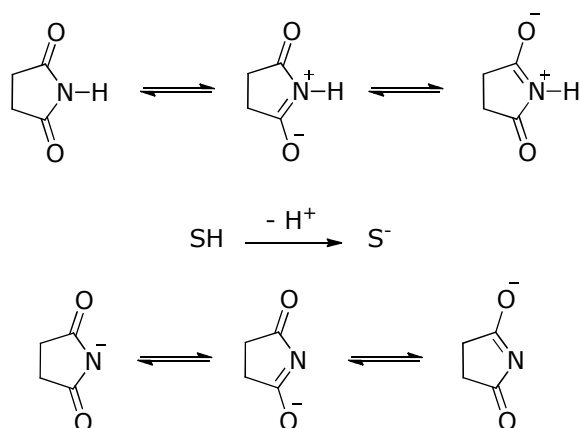
En 1886, fue sintetizada por primera vez por cloración de la succinimida con hipoclorito cálcico⁹⁹. Se puede obtener fácilmente, en disolución acuosa, por cloración de la succinimida con hipoclorito sódico^{100,101} en la que se produce una transferencia de "Cl⁺" desde el agente clorante a la succinimida. También se puede obtener por cloración de la succinimida utilizando como agente clorante tert-butilhipoclorito.

La succinimida es un sólido con punto de fusión entre 121 y 124 °C, que presenta descomposición térmica sobre los 287 °C, y, su solubilidad en agua a 20 °C es de 330 g/L. Es un ácido débil; la forma ácida observada SH y su base conjugada S⁻ pueden existir bajo sus diferentes formas tautoméricas⁸⁴.

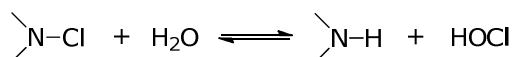
⁹⁹ G. Bender, Chem. Ber., 19, 2268 (1886).

¹⁰⁰ M. Hirst, J. Chem. Soc., 121, 2175 (1922).

¹⁰¹ Tscherniac, J. Chem. Ber, 34, 4213 (1901).

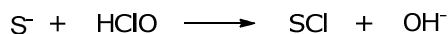
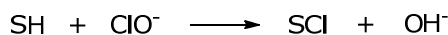


Hussain y col¹⁰². estudiaron las velocidades de formación e hidrólisis de moléculas N-cloradas como la NCS. La reacción de hidrólisis en agua es mucho más lenta que la reacción de transferencia de su cloro activo a bases nitrogenadas. Los resultados confirman que la transferencia de Cl entre las bases nitrogenadas en agua no tiene lugar mediante la hidrólisis de los N-clorocompuestos para dar HOCl sino a través de una reacción directa entre las moléculas dadoras y lasceptoras de Cl. Los resultados cinéticos para la formación de N-clorocompuestos son consistentes con un mecanismo de reacción en el que en la etapa determinante tiene lugar la reacción entre el compuesto nitrogenado como especie neutra, la amida o el anión imida y el HOCl. La etapa determinante en la hidrólisis implica el ataque del ion hidróxido sobre el N-clorocompuesto. Estas dos reacciones transcurren a través de un mismo estado de transición, por lo que si se conoce la constante de equilibrio y la constante de velocidad para la reacción de formación puede calcularse la constante de velocidad para el proceso de hidrólisis.



Matte, Solastiouk y col⁸⁴. han realizado un estudio cinético de la N-cloración de la succinimida en disolución acuosa basándose en el estudio realizado por Higuchi. Los resultados experimentales obtenidos en su estudio les hacen proponer como posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción: la reacción entre la forma ácida de la succinimida, SH, y el ion hipoclorito o bien la reacción entre la forma básica, S⁻, y el ácido hipocloroso.

¹⁰² A. Hussain, T. Higuchi, A. Hurwitz, I. H. Pitman, J. Pharm. Sci., 61(3), 371-374 (1972).



Estas dos etapas son indistinguibles cinéticamente sin embargo, llegan a establecer como etapa más probable aquella en la que se produce un ataque nucleófilo de la succinimida ionizada sobre el HOCl.

Existen numerosos trabajos que ponen de manifiesto las propiedades de la NCS en disolución acuosa; entre estos se podrían destacar algunos en los que se muestra el poder desinfectante de esta haloamina. Por esto, es importante disponer de métodos que permitan conocer con facilidad la concentración de una disolución acuosa de NCS.

Barakat^{103,104} ha puesto a punto un método iodométrico basado en la reacción de la NCS con I^- en medio ácido. El iodo liberado es valorado con una disolución de tiosulfato sódico utilizando como indicador una disolución de engrudo de almidón.

Una de las características de la N-clorosuccinimida es su relativa inestabilidad en disolución acuosa, posiblemente debida a su descomposición radicalaria con la luz¹⁰⁵. La estabilidad de los compuestos en disolución acuosa, es un aspecto importante que se debe considerar para su posible utilización como desinfectante¹⁰⁶; se ha comprobado que la N-clorosuccinimida es un inhibidor del crecimiento bacteriano¹⁰⁷.

Worley^{108,109}, realizó un estudio comparativo sobre los diferentes agentes clorantes utilizados como desinfectantes del agua, entre ellos la NCS, con la finalidad de establecer cuales tendrían mayor interés práctico. Para el caso de la NCS han observado que el contenido en cloro durante un período de ocho semanas disminuye marcadamente la primera semana, estabilizándose relativamente a partir de la segunda. Esta acción bactericida es debida a la transferencia directa de Cl^+ desde la NCS a un receptor celular apropiado.

¹⁰³ M. Barakat, M. F. Abd El-Wahab, *Analytical Chem.*, 26, 1973-1973 (1954).

¹⁰⁴ M. Barakat, A. S. Fayzalla, F. El-Enany, *Microchemical Journal*, 18, 324-331 (1973).

¹⁰⁵ P. S. Skell, J. C. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1951 (1970).

¹⁰⁶ S. D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, J. A. Van Hoose, H. D. Burkett, N. Bodor, *Water Resources Bulletin*, 19(1), 97-100 (1983).

¹⁰⁷ H. H. Kohl, W. B. Wheatley, S. D. Worley, N. Bodor, *J. Pharm. Sci.*, 69, 1292-1295 (1980).

¹⁰⁸ S.D. Worley, W. B. Wheatley, H. H. Kohl, J. A. Van Hoose, *W. Resour. Bull.* 19-1, 91 (1981).

¹⁰⁹ S. D. Worley, H. D. Burket, *W. Resour. Bull.* 20-3, 365 (1984).

Lebedeva y Verkholetova¹¹⁰ estudiaron las propiedades desinfectantes de la NCS en la *Escherichia Coli*, *Staphilococcus aureus* y esporas antropoides. Kosugi y col.¹¹¹ realizaron un estudio cinético de la NCS y de su eficacia bactericida sobre suero de caballo desnaturalizado.

También se han encontrado estudios sobre las aplicaciones analíticas. Kruse, Grist y McCoy¹¹² han realizado estudios sobre la diferenciación de alcoholes, aminas y algunos isómeros posicionales y sobre la detección de amino alcoholes.

La capacidad oxidante de esta N-cloramida ha permitido su utilización como reactivo analítico en la determinación de: As(III), Sb(III), Fe(II), ferrocianuro, ioduro, sulfuro, ácido ascórbico, hidracina y sus derivados, anilina, fenol, ácido sulfanílico (ácido 4-amino-bencenosulfónico), ácido p-aminobenzoico, oxima y sus derivados metálicos, y de ácido antranílico (ácido 2-aminobenzoico) y sus derivados metálicos. Estas determinaciones se han realizado en medio ácido acético^{113,114}.

La N-clorosuccinimida es un buen reactivo para la sustitución electrofílica y para la adición de cloro a compuestos orgánicos. Las principales ventajas del uso de la NCS incluyen el fácil manejo, las suaves condiciones bajo las cuales tienen lugar los procesos de cloración, y la eliminación fácil del inofensivo subproducto de la succinimida.

En cuanto a las reacciones de cloración con NCS hay ciertas discrepancias en la bibliografía en lo que respecta al mecanismo a través del cual transcurren estas reacciones.

Higuchi y col¹¹⁵ estudiaron la formación de dimetilcloramina en disoluciones acuosas mezcla de dimetilamina y N-clorosuccinimida (NCS), haciendo uso del método de las velocidades iniciales. Dicho estudio les ha permitido establecer que la reacción entre la dimetilamina y la NCS es en realidad un equilibrio y que el mecanismo de reacción para la formación de la dimetilcloramina transcurre a través de una transformación directa de "Cl⁺" entre la dimetilamina y la NCS, y no a través de la formación de ácido hipocloroso como intermedio.

¹¹⁰ N. S. Lebede, G. P. Verkholetova, Chem. Abstr., 69, 85664s (1968).

¹¹¹ M. Kosugi, J. J. Kamiski, S. H. Selk, I. H. Pitman, N. Bodor, T. Higuchi, J. Pharm. Sci., 65(12), 1743 (1978).

¹¹² P. F. Kruse, Jr. Kenl Grist, T. McCoy, A. Anal. Chem., 26(8), 1319 (1954).

¹¹³ N. Jayasree, P. Indrasenan, Indian J. Chem., 25A, 852-854, (1986)

¹¹⁴ N. Jayasree, P. Indrasenan, J. Assoc. Off. Anal. Chem, 70(2), 762-763, (1987)

¹¹⁵ T. Higuchi, J. Hasegawa, J. Phys. Chem., 69, 796-799 (1965).

Estos autores también han realizado un estudio cinético comparativo de la reacción de cloración de aminas secundarias con distintos agentes clorantes, entre ellos la NCS¹¹⁶. Este estudio se ha realizado por espectrofotometría, en condiciones de aislamiento. En este trabajo también se ha determinado el potencial de cloro de una serie de N-clorocompuestos.

Radhakrishmurti y Sahu¹¹⁷ realizando un estudio sobre la cinética y el mecanismo de cloración de anilina y anilinas sustituidas por NCS en un medio de ácido acético puro y su acetato sódico, utilizando un método iodométrico, han llegado a la conclusión de que la reacción transcurre a través de un intercambio directo de cloro, siendo la reacción de orden uno con respecto a la concentración de NCS y de orden uno con respecto a la concentración de sustrato.

Estos mismos autores han realizado un estudio cinético sobre cloración de fenoles¹¹⁸ en medio ácido fuerte con NCS, encontrando que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y de orden cero con respecto a la concentración del sustrato. Este estudio se ha realizado iodométricamente y utilizado la función de acidez para expresar la acidez de medio.

Los mismos resultados han sido obtenidos en el estudio cinético de la cloración del anisol y del p-nitroanisol con NCS¹¹⁹ en medio ácido acético-ácido perclórico y en medio agua-ácido acético-ácido perclórico mediante iodometría. En el caso de la reacción del p-nitroanisol en medio acuoso han encontrado que el orden de reacción con respecto a la concentración de este compuesto es uno.

Se ha estudiado la reacción de oxidación con NCS del Se(IV) a Se(V)¹²⁰, en medio ácido clorhídrico, comprobándose que la reacción transcurre a través del cloro molecular.

También se han estudiado las reacciones de NCS con cresol, p-clorofenol, anisol y acetanilida¹²¹ en medio acético al 100%, en presencia de LiCl, encontrándose la que reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y con respecto a la concentración del LiCl, pero de orden cero con respecto a la concentración del sustrato.

¹¹⁶ T. Higuchi, A. Hussain, I. H. Pitman, J. Chem. Soc. (B), 626-631 (1969).

¹¹⁷ P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem. B, 14B (11), 898-900 (1976).

¹¹⁸ P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem., 81-82 (1978).

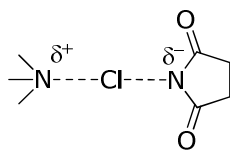
¹¹⁹ P. S. Radhakrishnamurti, S. N. Sahu, Indian J. Chem., 880-882 (1980).

¹²⁰ L. S. A. Diskshitulu, P. Vani, V. Kumar, Indian J. Chem., 22A, 58-59 (1983).

¹²¹ S. D. Farook, S. Sivakamasundari, S. Viswanathan, Indian J. Chem., 23 A, 239-240 (1984).

Se ha estudiado la reacción de NCS con peróxido de hidrógeno¹²², encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ambos reactivos e inversamente proporcional a la concentración de iones hidrógeno en un intervalo de pH comprendido entre 4 y 5.7.

Antelo et al.¹²³ han estudiado la reacción de cloración de diferentes aminas alifáticas secundarias y aminoácidos con NCS y han establecido que dicha reacción tiene lugar a través de un mecanismo en el que en la etapa determinante de la velocidad se produce un intercambio directo de "Cl⁺" entre la NCS y la amina. Este tipo de reacciones, en las que se produce una transferencia catiónica como NO⁺¹²⁴, Cl⁺³⁴ o Br⁺¹²⁵, son reacciones de sustitución nucleófila. Para la reacción de NCS con aminocompuestos, la etapa determinante de la velocidad de reacción puede ser considerada como un proceso concertado en el que mediante un ataque nucleófilo del aminocompuesto sobre el átomo de cloro, desplaza al grupo saliente (el anión succinimida) del agente halogenante.



La reacción de cloración de aminas secundarias por NCS ha sido estudiada por Antelo y col¹²⁶, encontrando que la reacción es un equilibrio, la reacción directa es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y de orden uno con respecto a la concentración de amina mientras que la reacción inversa es de orden uno respecto a la NCS y a la N-cloramina resultante. Estos autores han postulado un mecanismo de reacción en el que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se produce un intercambio directo Cl⁺ entre la NCS y la amina.

Para el caso de la reacción de oxidación de bencilaminas sustituidas por N-clorosuccinimida, Banerji¹²⁷ realizó un extensivo estudio que le ha llevado a proponer un mecanismo en el que la oxidación tiene lugar mediante una transferencia de un ion hidruro del grupo metileno de la bencilamina al oxidante.

¹²² F. D. Evans, M. W. Upton, J. Chem. Soc. Dalton Trans: Inorg. Chem., 6, 1141-1145 (1985).

¹²³ J. M. Antelo, F. Arce, J. Crujeiras and M. Parajó, J. Phys. Org. Chem., 10, 631-636 (1997).

¹²⁴ L. García-Río, E. Iglesias, J. R. Leis, M. E. Peña, A. Ríos, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 29-37 (1993)

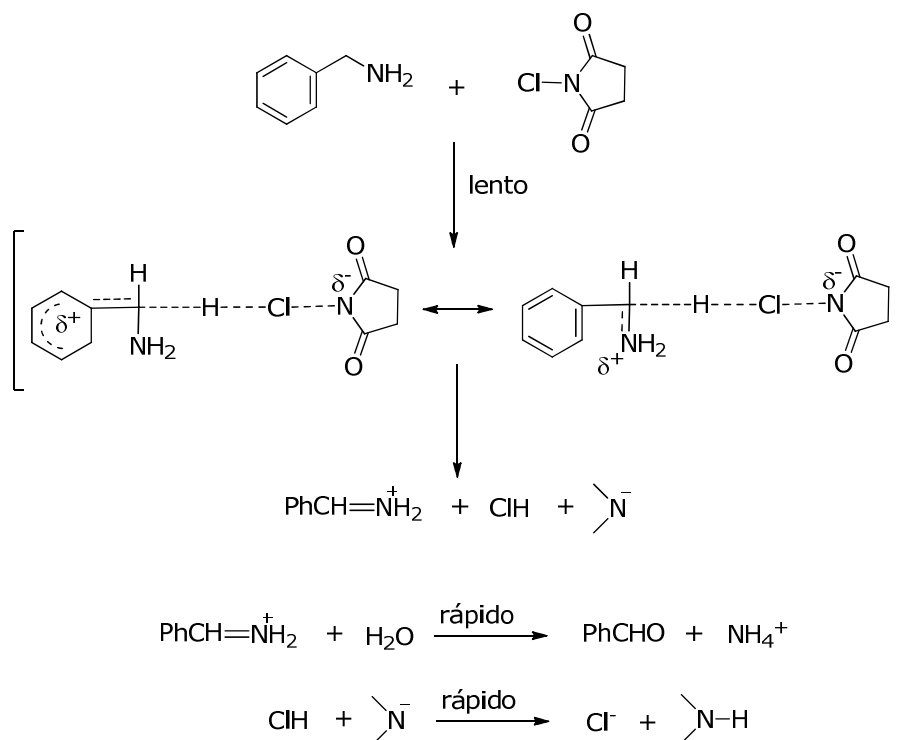
¹²⁵ J. E. Wajon, J. C. Morris, Inorg. Chem., 21, 4258-4263 (1982).

¹²⁶ J. M. Antelo, F. Arce, J. Franco, M. C. García López, M. Sánchez, A. Varela, Int. J. Chem. Kinet., 20, 397 (1988).

¹²⁷ K. K. Banerji, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1015-1019 (1988).

Este estudio se ha realizado utilizando un método iodométrico en condiciones en las que la concentración de amina ha estado en exceso con respecto a la concentración de NCS, a valores de pH=10,6, donde los compuestos aminos se encuentran mayoritariamente como especies neutras. En este estudio se han identificado los productos resultantes del proceso de oxidación: amoníaco y benzaldehído.

Este método iodométrico les permite obtener información sobre la velocidad de desaparición del Cl^+ del medio de reacción, encontrando que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de amina y de orden uno con respecto a la concentración de bencilamina. También han encontrado una dependencia no lineal entre la velocidad de reacción y el pH, lo que les indica que la especie neutra de la bencilamina es la especie reductora y la NCS es la especie oxidante. Los autores determinaron los productos finales resultado de la oxidación de estos compuestos nitrogenados: benzaldehídos y amoníaco y, concluyen proponiendo un mecanismo de reacción en el que en la etapa determinante de la velocidad de reacción participan una molécula de amina neutra y una de NCS.



En este mecanismo de reacción que proponen la etapa lenta, determinante de la velocidad de reacción, es la formación de la N-cloramina la cual mediante un proceso rápido se decompone para dar lugar al amoníaco y al benzaldehído. Las constantes de velocidad de orden dos para este proceso para las distintas bencilaminas sustituidas en este trabajo son del orden de 10^{-3} - $10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Sin embargo los estudios cinéticos realizados por Antelo para diferentes compuestos nitrogenados, mediante espectrofotometría, les permite obtener unas constantes de velocidad de orden dos mucho mayores como se puede observar en los datos recogidos en la Tabla 2.4.3.1-1. Además en estos estudios se ha comprobado espectrofotométricamente la aparición de la banda de absorción correspondiente a la formación de la N-cloramina en cada caso. Esto significa que el método iodométrico permite obtener información sobre la velocidad de desaparición del Cl^+ del medio de reacción, en realidad les ha permitido obtener información sobre el proceso global de formación y desaparición de la N-cloramina formada, por lo que las velocidades de reacción estimadas en este trabajo no se corresponden con el proceso de formación de las N-clorobencilaminas sustituidas. También conviene destacar que en este trabajo no se presenta ningún resultado experimental que evidencie la formación del compuesto N-clorado.

Tabla 2.4.3.1-1: Constantes de velocidad para algunos compuestos nitrogenados.

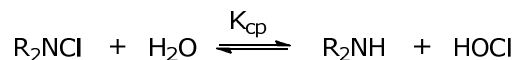
Compuesto nitrogenado	pK _a	k _{NCS} /M ⁻¹ s ⁻¹	Ref.
Morfolina	8,55	4,0 x 10 ⁵	Higuchi ¹¹⁶
Dietanolamina	8,96	9,8 x 10 ⁴	Antelo ¹²⁶
Etiletanolamina	9,48	1,5 x 10 ⁶	
Glicina	9,68	6,3 x 10 ⁵	Antelo ¹²³
Metiletanolamina	9,9	3,9 x 10 ⁶	Antelo ¹²⁶
2-metilalanina	10,10	1,29 x 10 ⁶	Antelo ¹²³
Sarcosina	10,20	2,09 x 10 ⁶	
Prolina	10,65	5,7 x 10 ⁶	
Dimetilamina	10,78	1,5 x 10 ⁷	Higuchi ¹¹⁶
Dimetilamina	10,78	4,1 x 10 ⁷	Antelo ¹²⁶
Dietilamina	11,02	4,6 x 10 ⁷	
Piperidina	11,12	4,3 x 10 ⁷	Higuchi ¹¹⁶
Pirrolidina	11,22	1,55 x 10 ⁷	Antelo ¹²³

Como se ha visto, los estudios cinéticos realizados para la reacción de compuestos nitrogenados con NCS muestran un mecanismo de reacción en el que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se produce una transferencia de Cl^+ desde la NCS al compuesto nitrogenado, por este motivo se realizará una revisión de las reacciones en las que el halógeno en estado de oxidación +1 es transferido de una molécula a otra.

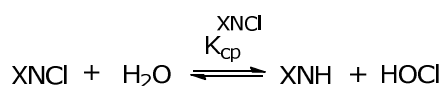
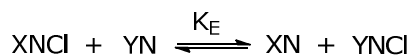
Higuchi y Hussain^{128,129,116,130} estudian la cloración de moléculas orgánicas que contienen nitrógeno para dar N-cloroderivados por una gran variedad de agentes clorantes y, a su vez los N-cloroderivados formados son agentes clorantes. Los autores basándose en este hecho han intentado clasificar los agentes clorantes en función de su actividad clorante o potencial de cloro, pK_{cp} , dado por:

$$\text{pK}_{\text{cp}} = -\log K_{\text{cp}}$$

donde K_{cp} es la constante de equilibrio de hidrólisis del N-cloroderivado para dar ácido hipocloroso:



En la mayoría de los casos estos equilibrios están desplazados hacia la izquierda por lo que es imposible medir K_{cp} directamente. En estos casos, es más conveniente medir las constantes de equilibrio, K_E , para las reacciones de transferencia del cloro y referir los resultados al ácido hipocloroso.



Teniendo en cuenta las definiciones de pK_{cp} y K_E se obtiene la siguiente relación que permite calcular el potencial de cloro de forma indirecta.

$$\text{pK}_{\text{cp}}^{\text{YNCl}} = \text{pK}_{\text{cp}}^{\text{XNCl}} + \log K_E$$

¹²⁸ T. Higuchi, K. Ikeda and Hussain, J. Chem. Soc. B, 546-549 (1967).

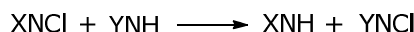
¹²⁹ T. Higuchi, K. Ikeda and Hussain, J. Chem. Soc. B, 1031-1036 (1968).

¹³⁰ Y. H. Pitman, H. Dawn, T. Higuchi, A. A. Hussain, J. Chem. Soc. B, 1230-1232 (1969).

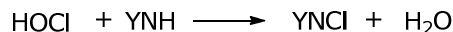
El potencial de cloro es así una medida de la estabilidad termodinámica de un N-clorocompuesto relativo a su análogo no clorado. Un N-clorocompuesto espontáneamente transfiere su cloro a una molécula que contenga nitrógeno si el potencial del cloro del producto es mayor que el del reactivo. Así, el hecho de que algunos compuestos tengan potenciales de cloro similares indica que deben tener "tendencias termodinámicas" similares para transferir su cloro positivo a las moléculas receptoras.

Respecto al mecanismo de reacción hay dos posibilidades:

- a) la transferencia de Cl^+ es directa,

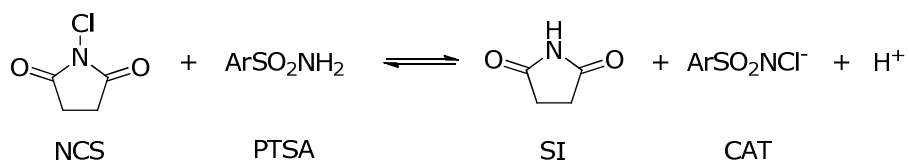


- b) mecanismo en dos etapas, primero se produce la hidrólisis de un N-clorocompuesto (XNCl) para dar HOCl, que reacciona con otro compuesto nitrogenado (YNH) para formar un nuevo N-clorocompuesto (YNCl),



En numerosos estudios experimentales^{115,126,102} se han encontrado mecanismos en los que se produce la transferencia directa, lo que hace pensar que es el mecanismo fundamental para la transferencia de cloro ya que la velocidad de intercambio del cloro entre moléculas y receptores que contienen nitrógeno parece ser mucho más rápida que la velocidad de hidrólisis del N-clorocompuesto.

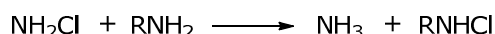
Higuchi y col¹²⁹. han encontrado un mecanismo semejante en la reacción entre la NCS y la p-toluensulfonamida (PTSA) para dar succinimida (SI) y cloramina-T (CAT).



Los autores proponen para esta reacción un mecanismo con dos procesos paralelos: uno implica el ataque nucleófilo directo del anión de la PTSA al Cl^+ de la NCS y el otro es el proceso autocatalítico con la formación de la dicloramina-T como intermedio. En ambos procesos se produce la transferencia directa de Cl^+ . Los resultados experimentales indican que la transferencia directa es relativamente más

lenta a pH por debajo de 7, y el intercambio se produce a través de la formación del diclorocompuesto. Estos autores concluyen que a pH<4,55, la NCS es un agente clorante termodinámicamente equivalente a la CAT.

Snyder y Margerum¹³¹ han realizado un estudio cinético de la transferencia de cloro desde la cloramina a aminas, aminoácidos y péptidos:



Llegando a la conclusión de que la reacción transcurre mediante un ataque nucleófilo de la amina no protonada sobre el átomo de cloro de la amina protonada, aumentando la constante de velocidad linealmente a medida que aumenta el carácter nucleófilo de la amina y alcanzando un valor límite para aminas más básicas que el amoníaco. El mecanismo propuesto para aminoácidos es análogo. Además los resultados indican que la cloramina protonada es un agente muy reactivo, más efectivo que el HOCl y es únicamente de uno a tres órdenes de magnitud menos efectivo que el cloro.

Isaac y Morris^{132,133} llegan a la misma conclusión de transferencia directa de cloro, aunque se puede producir un cambio en el mecanismo dependiendo de las condiciones de trabajo. Así, para concentraciones de cloramina y nitrógeno orgánico de 10^{-4} M, la reacción tiene lugar mediante una transferencia del cloro directa, pero a concentraciones más pequeñas (del orden de 10^{-5} M) tiene tanta importancia la hidrólisis de NH_2Cl como la reacción directa.

Ferriol y col.^{134,135} al estudiar la reacción con metilamina confirman este mecanismo. En este estudio proponen que el mecanismo de transferencia de Cl^+ se produce por dos vías. La primera consiste en un proceso de catálisis ácida general en el que están implicadas la NH_2Cl y la amina no protonada, y la segunda vía que es cinéticamente indistinguible de la primera, consiste en la interacción entre la cloramina protonada, NH_3Cl^+ , y el nitrógeno amínico neutro. Para la primera vía proponen un mecanismo formado por tres etapas paralelas de transferencia directa de Cl^+ entre los reactivos: una etapa no catalizada, otra con catálisis ácida específica y la última etapa con catálisis ácida general. En cualquier caso, tanto el impedimento estérico como el carácter nucleófilo de la amina son dos factores competitivos que intervienen en las constantes de velocidad.

¹³¹ M. P. Snyder, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* 21, 2545-2550 (1982).

¹³² R. A. Isaac, J. C. Morris, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 738-742 (1983).

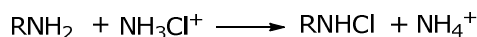
¹³³ R. A. Isaac, J. C. Morris, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 810-814 (1985).

¹³⁴ M. Ferriol, J. Gazet, R. Rizk-Ouaini, M. Th. Saugier-Cohen Adad, *Inorg. Chem.*, 28, 3808-3813 (1989).

¹³⁵ M. Ferriol, J. Gazet, R. Rizk-Ouaini, M. Th. Saugier-Cohen Adad, *Int. J. Chem. Kinet*, 23, 315-329 (1991).

Existen diversos autores que estudian este proceso de transferencia. Yoon y Jensen¹³⁶, afirman que los dos mecanismos de transferencia expuestos, se ven afectados de igual modo por la basicidad de la cloramina, confirmándose, de este modo, que al incrementarse ésta aumenta la velocidad de cloración.

De acuerdo con lo expuesto se puede concluir que la reacción se produce por un ataque nucleofílico del grupo amino no protonado sobre el átomo de cloro de la cloramina protonada, esto es:



Antelo y col¹³⁷, han realizado un estudio cinético de la reacción de NCS con los iones I^- y OH^- . El estudio de las reacciones se ha realizado mediante un método espectrofotométrico en condiciones de aislamiento siendo la NCS el reactivo en defecto en ambos casos. Para la reacción con ioduro, los resultados experimentales muestran que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ion I^- y de orden uno con respecto a la concentración de H^+ ; el mecanismo de reacción que proponen es una transferencia de Cl^+ desde la NCS al ion I^- que reacciona rápidamente con el exceso de I^- para dar I_3^- . Sin embargo, los resultados experimentales para la reacción del ion OH^- con NCS muestran que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración del ion OH^- y, en este caso, el mecanismo de reacción que proponen para justificar los resultados experimentales es un mecanismo de catálisis básica general.

Se han postulado mecanismos similares de transferencia de X^+ para otras reacciones de los halógenos en estado de oxidación +1. Así, se han planteado mecanismos de este tipo para los iones ioduro¹³⁸, bromuro⁷, cianuro²⁹, nitrito^{139,28} y sulfito¹⁴⁰ mediante el ácido hipocloroso, en los que se produce un ataque nucleófilo al cloro, seguido de la ruptura del enlace $\text{Cl}-\text{O}$ y pérdida del OH^- . De forma general:



En este apartado se han indicado algunos de los estudios realizados con la NCS, pero es importante mencionar que en las dos últimas décadas han aumentado la utilización de la NCS como mediador o catalizador de algunas reacciones químicas, como pueden ser: reacciones de reemplazamiento de grupos funcionales,

¹³⁶ J. Yoon, J. N. Jensen, *Environ. Sci. Technol.*, 27(2), 403-409 (1993).

¹³⁷ B. Agulla, J. M. Antelo, F. Arce, M. Parajó, *Int. J. Chem. Kinet.*, 37, 243-252 (2005).

¹³⁸ J. C. Nagy, K. Kumar, D. Margerum, *Inorg. Chem.*, 27, 2773-2780 (1988).

¹³⁹ J. M. Cachaza, J. Casado, A. Castro, M. A. López Quintela, *Can. J. Chem.*, 54, 3401-3406 (1976).

¹⁴⁰ K. D. Fogelman, D. M. Walker, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 28, 986-993 (1989).

halociclación, formación de sistemas heterocíclicos, formación de enlaces C—C, desprotecciones y, transformaciones de grupos funcionales.
141,142,143,144,145,146,147,148,149

2.4.3.2 CLORACIÓN CON TERT-BUTILHIPOCLORITO

Los alquil hipohalitos han sido obtenidos por primera vez en 1885 por Sandmeyer. El etil hipoclorito fue el primer ester de ácido hipocloroso que se ha preparado¹⁵⁰ siguiendo las sugerencias de Schmidt¹⁵¹, cualquier ester puede ser obtenido por la acción de una disolución de ácido hipocloroso en alcohol etílico. Sandmeyer estudió las propiedades del metil y del etil hipoclorito¹⁵² y más tarde, Chattaway y Backeberg^{153,154} han preparado otros alquil esteres y han estudiado sus productos de descomposición.

Otros autores han postulado la existencia de los alquil hipocloritos en reacciones de oxidación de alcoholes^{155,156}. Además estos compuestos se han encontrado presentes en las reacciones de adición de halógenos en soluciones de alcoholes.

Los alquil hipocloritos se forman rápidamente cuando el cloro pasa por una disolución de alcohol en medio básico acuoso, y también cuando un alcohol es tratado con una disolución de hipoclorito sódico^{150,152,153}. El tert-butilhipoclorito se forma fácilmente por la acción del alcohol sobre el ácido hipocloroso en disolución acuosa o bien con monóxido de cloro en disolución de tetracloruro de carbono.

¹⁴¹ A. Lennartson, S. Olsson, J. Sundberg, M. Hakansson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 3137 (2009).

¹⁴² T. Yoshimitsu, N. Fukumoto, T. Tanaka, *J. Org. Chem.*, 74, 696 (2009).

¹⁴³ S. Nasim, P. A. Crooks, *Tetrahedron Lett.*, 50, 257 (2009).

¹⁴⁴ J. Jacobs, T. N. Van, C. V. Stevens, P. Markusse, P. De Cooman, L. Maat, N. De Kimpe, *Tetrahedron Lett.*, 50, 3698 (2009).

¹⁴⁵ J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, R. Jain, G. Baishya, *Tetrahedron Lett.*, 49, 3015 (2008).

¹⁴⁶ P. A. Bentley, Y. Mei, J. Du, *Tetrahedron Lett.*, 49, 1425 (2008).

¹⁴⁷ M. Murphy, D. Lynch, M. Schaeffer, M. Kissane, J. Chopra, E. O'Brien, A. Ford, G. Ferguson, A. R. Maguire, *Biomol. Chem.*, 5, 1228 (2007).

¹⁴⁸ F. E. Michael, P. A. Sibbald, B. M. Cochran, *Org. Lett.*, 10, 793 (2008).

¹⁴⁹ M. Gucma, W. M. Golebiewski, *Synthesis*, 1997 (2008).

¹⁵⁰ T. Sandmeyer, *Ber.*, 18, 1767 (1885).

¹⁵¹ R. Schmidt, L. Golberg, *J. Prakt. Chem.*, 19, 393 (1879).

¹⁵² T. Sandmeyer, *Ber.*, 19, 859 (1886).

¹⁵³ F. D. Chattaway, O. G. Backeberg, *J. Chem. Soc.*, 123, 2999-3003 (1923).

¹⁵⁴ O. G. Backeberg, *J. S. African Chem. Inst.*, 8, 32 (1925).

¹⁵⁵ F. D. Chattaway, O. G. Backeberg, *J. Chem. Soc.*, 125, 1097-1101 (1924).

¹⁵⁶ L. Farkas, B. Perlmutter, O. Schachter, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2829 (1948).

El tert-butilhipoclorito ha sido descrito por Chattaway y Backeberg¹⁵³ como un líquido amarillo moderadamente estable con un punto de ebullición de 79,6 °C a la presión de 750 mmHg y que presenta un olor irritante.

Como agente N-clorante, el tert-butilhipoclorito, posee ciertas ventajas sobre el hipoclorito inorgánico ya que normalmente se puede preparar como sustancia pura y se puede almacenar durante meses sin sufrir apreciable deterioro; en la síntesis no se introducen agentes contaminantes en la disolución lo que simplifica enormemente la preparación y aislamiento del producto deseado, además la reacción se lleva a cabo en disoluciones homogéneas.

Esta facilidad de formación del tert-butilhipoclorito hace que este agente halogenante sea empleado en la síntesis de diversos compuestos N-clorados. Zimmer et al.¹⁵⁷ lo emplearon para sintetizar hidracina a partir de amoníaco y urea en disolución alcalina, encontrando como especies intermedias en la reacción la cloramina y la (N-Cl)-urea.

En disolventes hidroxílicos ataca fácilmente a olefinas mediante un proceso electrófilo formando clorohidrinas alquiladas o aciladas, mientras que con fenoles y otros reactivos aromáticos se produce una sustitución electrofílica para dar cloruros de arilo.

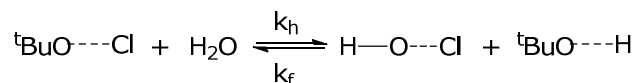
Los alquil hipocloritos en medio acuoso sufren hidrólisis rápida. En un medio conteniendo considerables proporciones de ácidos orgánicos e inorgánicos y sus sales (como disoluciones reguladoras) los alquil hipocloritos reaccionan para formar los hipocloritos derivados de los ácidos, que son agentes halogenantes más efectivos que los alquil hipocloritos libres.

Anbar y Dostrovsky¹⁵⁸ han estudiado la reacción de formación del tert-butil hipoclorito, a partir del alcohol y del ácido hipocloroso, y su hidrólisis. Han realizado un estudio cinético que incluye el estudio del efecto de la sustitución isotópica en el oxígeno, que les ha permitido asegurar que tanto en la formación como en la hidrólisis, el enlace entre el grupo t-butil y el átomo de oxígeno permanecen inalterados. Esto pone de manifiesto el carácter positivo del átomo de cloro tanto en los ácidos hipohalosos como en los hipohalitos.

Para el caso del tert-butilhipoclorito proponen el siguiente esquema de reacción:

¹⁵⁷ M. Zimmer, L. F. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., 76, 3856 (1954).

¹⁵⁸ M. Anbar, I. Dostrovsky, J. Chem. Soc., 1094-1108 (1954).



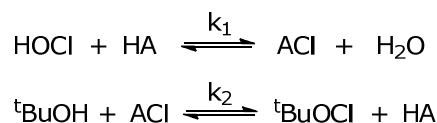
Siendo un proceso reversible y cada una de las reacciones de primer orden, por consiguiente, la constante de velocidad vendría dada por la suma de las constantes de velocidad para cada reacción:

$$k_{\text{obs}} = k_f + k_h$$

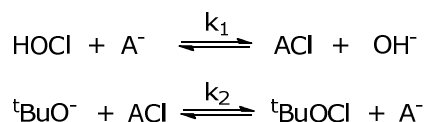
Estos mismos autores han encontrado que tanto la formación de estos compuestos, a partir de alcoholes y ácido hipocloroso, como su hidrólisis están sujetos a un mecanismo de catálisis ácido-base general.

Los datos cinéticos e isotópicos encontrados se pueden interpretar de acuerdo con el siguiente mecanismo general:

- en medio ácido:



- en medio básico:



Este mecanismo indica que las cinéticas son de primer orden y que la constante de velocidad vendrá dada por la siguiente expresión, asumiendo que la concentración de ACl permanece constante en una proporción muy pequeña:

$$k' = [\text{HA}] \times \frac{k_{-1}k_2[\text{H}_2\text{O}] + k_1k_2[{}^t\text{BuOH}]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[{}^t\text{BuOH}]}$$

Parece que bajo las condiciones experimentales utilizadas por estos autores los coeficientes catalíticos, k_1 y k_2 , toman valores próximos al correspondiente coeficiente de velocidad para la formación del intermedio ACl.

Anbar y Ginsburg¹⁵⁹ en su estudio de las reacciones de hipohalitos orgánicos, aseguran que es posible deducir la efectividad del intermedio ACl como agente clorante correlacionándola con el carácter electronegativo del grupo A -es el anión de un ácido general-, ya que cuanto más positivo se encuentre el átomo de cloro en un compuesto más rápidamente será atacado por un centro nucleófilo. De acuerdo con esto proponen la siguiente secuencia: ${}^t\text{BuOCl} < {}^t\text{BuOHCl}^+, {}^t\text{BuOCl} < \text{HOCl} < \text{CH}_3\text{COOCl}, \text{HOCl} < \text{H}_2\text{OCl}^+, \text{HOCl} < \text{Cl}_2\text{O} < \text{Cl}_2$.

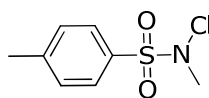
Es evidente que cualquier compuesto del tipo AH dará lugar a un intermedio más activo que el HOCl o el ${}^t\text{BuOCl}$ y que, por consiguiente, será un catalizador efectivo para las reacciones de formación e hidrólisis. Si varias especies catalizadoras están presentes, la reacción tendrá lugar simultáneamente a través de todos los posibles intermedios ("portadores de halógenos"); y el porcentaje de transferencia del halógeno, dependerá de la energía libre de activación necesaria para la formación del correspondiente intermedio.

De la Mare y cols.¹⁶⁰ han propuesto intermedios similares (acetil hipoclorito) para la reacción de ácido hipocloroso en presencia de ácido acético.

2.4.3.3 CLORACIÓN CON N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA

Otro de los agentes clorantes utilizados en este trabajo ha sido la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida (NCNMPT). La revisión bibliográfica realizada muestra que no ha sido documentado ningún estudio cinético realizado con esta especie química.

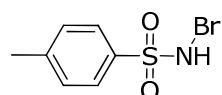
Con el fin de obtener información previa sobre el posible comportamiento de dicha molécula se ha realizado una revisión de la información disponible para moléculas similares: las N-halosulfonamidas. Dentro de este conjunto de compuestos las especies más utilizadas son: la cloramina-T (CAT, sal sódica de la N-cloro-p-toluensulfonamida), cloramina-B (CAB, sal sódica de la N-cloro-bencenosulfonamida), bromamina-T (BAT, sal sódica de la N-bromo-p-toluensulfonamida) y bromamina-B (BAB, sal sódica de la N-bromo-bencenosulfonamida).



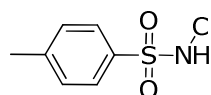
N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida

¹⁵⁹ M. Anbar, D. Ginsburg, Chem. Revs., 54, 925-958 (1954).

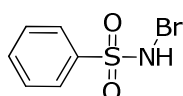
¹⁶⁰ P. B. D. De la Mare, A. D. Ketley, C. A. Vernon, Research, 6, 125 (1953).



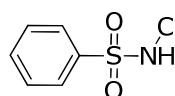
N-bromo-p-toluensulfonamida



N-cloro-p-toluensulfonamida



N-bromo-bencenosulfonamida

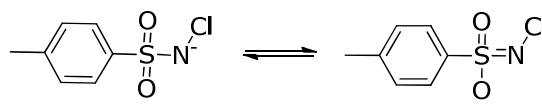


N-cloro-bencenosulfonamida

Todas ellas presentan una estructura muy similar, por lo que su reactividad y su comportamiento cinético deben ser muy parecidos.

La cloramina-T (CAT), es un agente clorante que se ha utilizado en un gran número de estudios cinéticos. Es un oxidante muy utilizado tanto en medio ácido como en medio básico¹⁶¹, decreciendo su potencial redox al aumentar el pH del medio ($E=1,138, 0,78, 0,61$ y $0,5$ v para pH=0,65, 7, 9,7 y 12, respectivamente).

La cloramina-T presenta una estructura en la que tienen importancia dos formas resonantes¹⁶²:



Morris¹⁶³ determinó la constante para el equilibrio de protonación de la cloramina-T obteniendo un valor de $K_a \cong 2,82 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$.

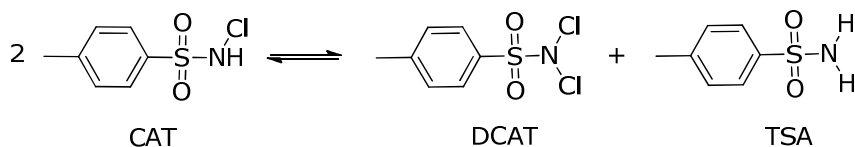
La desproporción de la cloramina-T para dar dicloramina-T y TSA ha sido estudiada por Soper¹⁶⁴, obteniendo una constante de equilibrio para la misma de 0,061 a 298 K mediante medidas de solubilidad de la dicloramina-T en presencia de cloramina-T en medio ácido.

¹⁶¹ M. M. Campbell, G. Johnson, Chem. Rev., 78(1), 65-79 (1978).

¹⁶² D. Carr, T. P. Seden, R. W. Turner, Tetrahedron Letter, (6), 477-478 (1969).

¹⁶³ J. C. Morris, J. A. Salazar, M. Wineman, J. Am. Chem. Soc., 70, 2036-2041 (1948).

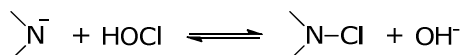
¹⁶⁴ F. G. Soper, J. Chem. Soc., 125, 1899-1910 (1924).



Posteriormente, Higuchi et al.¹²⁹ retomaron este estudio y a partir de medidas cinéticas han estimado una constante de equilibrio de 0,058.

Mahadevappa et al.¹⁶⁵ han determinado la constante para el equilibrio de hidrólisis de la cloramina-T para dar ácido hipocloroso y p-toluensulfonamida (TSA), $K_h \cong 4,88 \times 10^{-8}$. Estos investigadores determinaron también la constante de hidrólisis para la dicloramina-T (DCAT) obteniendo un valor de $K_h \cong 8 \times 10^{-7}$.

En lo que respecta a la hidrólisis de la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida podríamos pensar que la velocidad para la reacción de hidrólisis es mucho más lenta que la velocidad para la reacción de transferencia de "Cl⁺" a otros centros nitrogenados en agua, al igual que sucede con otros compuestos N-clorados en agua. Así pues, Hussain et al.¹⁰² han realizado un estudio cinético de la hidrólisis de distintos compuestos N-clorados en agua, entre ellos la N-clorosuccinimida y la N-cloro-N-metil-bencenosulfonamida, demostrando además que en la etapa determinante de esta reacción se produce el ataque del ion OH⁻ sobre los N-clorocompuestos. En ambos casos proponen el siguiente mecanismo de reacción:



Para este mecanismo han encontrado una constante de equilibrio para la N-clorosuccinimida de $2,18 \times 10^3$ y para la N-cloro-N-metilbencenosulfonamida de $2,04 \times 10^5$.

Según Gowda¹⁶⁶, la cloramina-T es una fuente de iones Cl⁺, HOCl y aniones ClO⁻, pudiendo actuar como electrófilo y como nucleófilo.

Algunas de las N-halosulfonamidas son utilizadas como reactivos analíticos y en la realización de estudios cinéticos.

En los párrafos siguientes se realizará un resumen de algunos de los resultados obtenidos en los estudios cinéticos de las reacciones de N-clorosulfonamidas con compuestos orgánicos nitrogenados. Los productos obtenidos

¹⁶⁵ D. S. Mahadevappa, S. Ananda, N. M.M. Gowda, K. S. Rangappa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1), 39-43 (1985).

¹⁶⁶ B. T. Gowda, B. S. Sherigara, J. Indian Chem. Soc., 64(3), 158-162 (1987).

en estas reacciones de oxidación son diversos dependiendo del tipo de oxidante, del medio de reacción y de la naturaleza de los grupos alquilo presentes.

Una revisión de las reacciones de oxidación de α -aminoácidos con CAT ha sido realizada por B. T. Gowda y por D. S. Mahadevappa¹⁶⁷ en 1983, en el que se resumen los resultados obtenidos por diversos investigadores en reacciones con distintos aminoácidos y en distintas condiciones de pH, utilizando ácidos y bases. Todos los resultados presentados proceden de estudios en los que el seguimiento de la reacción se ha realizado utilizando un método iodométrico, es decir, se ha determinado la concentración de I^+ existente en el medio sin distinguir en qué tipo de molécula se encuentra el I^+ . En la mayor parte de estos trabajos, se ha realizado también la identificación de los productos de reacción y se han propuesto distintas ecuaciones estequiométricas para los procesos objeto de estudio.

En las Tablas 2.4.3.3-1 y 2.4.3.3-2 se resumen alguna de la información cinética obtenida en estos trabajos en donde puede observarse una cierta contradicción de esta información dado que el orden de reacción con respecto al aminoácido no es en todos los casos el mismo, e incluso para un mismo aminoácido cambia al cambiar el medio de reacción, en cuanto a la dependencia con respecto a la $[\text{H}^+]$ o de $[\text{OH}^-]$ también se observa una contradicción ya que el orden con respecto a estas especies es muy variable tomando valores, positivos, negativos, enteros o fraccionarios.

¹⁶⁷ B. T. Gowda, D. S. Mahadevappa, J. Chem. Soc. Perkins Trans. II, 323 (1983).

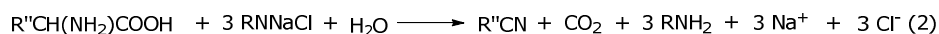
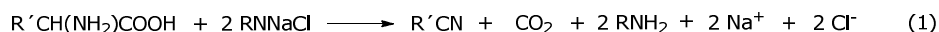
Tabla 2.4.3.3-1: Cinética de oxidación de aminoácidos por CAT en medio ácido.

Medio	Aminoácido	Orden con respecto a		
		[Aminoácido]	[H ⁺]	[CAT]
HCl 0,003-0,10 M	Alanina	0	1	1
	Fenilalanina	0	1	1
	Leucina	0	1	1
	Glutamina	0	1	1
	Ácido glutámico	1	1	1
	Serina	0	1	1
	Lisina	0	1	1
	Histidina	0	1	1
	Arginina	1	1	1
	Treonina	0,5	-0,4	1
HCl 0,06-0,30 M	Glicina	1	-1	1
	Valina	1	-1	1
HCl 0,14-0,40 M	Alanina	1	0	1
	Fenilalanina	1	0	1
	Arginina	0,6	0	1
	Histidina	0,7	0	1
HClO ₄ 0,01-0,10 M	Leucina	1	-1	1
	Glutamina	1	-1	1
	Ácido glutámico	1	-1	1
	Serina	1	-1	1
	Arginina	1	-1	1
	Histidina	0	0,6	1
	Treonina	0,5	-0,6	1
H ₂ SO ₄ 0,02-0,20 M	Leucina	1	-1	1
	Glutamina	1	-1	1
	Ácido glutámico	1	-1	1
	Serina	1	-1	1
	Arginina	1	-1	1
	Treonina	0,5	-0,4	1

Tabla 2.4.3.3-2: Cinética de oxidación de aminoácidos por CAT en medio alcalino.

Aminoácido	Orden con respecto a			
	[CAT]	[Aminoácido]	[OH ⁻]	[Cl ⁻]
Glicina	1	1	-0,90 (40 °C), -0,92 (45 °C)	0
Valina	1	1	-0,81 (40 °C), -0,79 (45 °C)	0
Leucina	1	1	-0,98 (40 °C), -0,97 (45 °C)	0
Alanina	1	1	-0,83 (40 °C), -0,82 (45 °C)	0
Fenilalanina	1	1	-0,94 (40 °C), -0,96 (45 °C)	0
Serina	1	1	-0,96 (40 °C), -0,98 (45 °C)	0
Prolina	1	1	-0,96 (35 °C), -0,94 (40 °C)	0
Arginina	1	1	-0,79	0
Histidina	1	1	-0,67	0
Treonina	1	1	0	

A partir de la información obtenida en los productos de reacción se han podido establecer tres tipos de ecuaciones estequiométricas según el tipo de aminoácido:



La estequiometría de la reacción para: glicina, valina, fenilalanina, leucina, glutamina, ácido glutámico, arginina, histidina, serina (medio básico) y treonina se corresponde con la ecuación 1, para la serina (medio ácido) y lisina se corresponde con la ecuación 2 y para la prolina la ecuación 3.

Los autores discuten un gran número de mecanismos para interpretar el comportamiento cinético de estas reacciones dependiendo del tipo de aminoácido y de las características del medio de reacción.

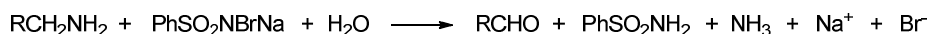
Debe destacarse que dado que se está siguiendo la reacción por un método idométrico la información que se obtiene es sobre la velocidad con que desaparece el Cl⁺ del medio de reacción sin que se pueda distinguir si lo que se

está siguiendo es la desaparición de la CAT o de un N-cloroaminoácido que se pueda formar en el medio.

La oxidación de anilina y anilinas sustituidas por CAT ha sido estudiada en medio alcalino comprobando que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de CAT y con respecto a la concentración de anilina y, de orden cero con respecto a la concentración de OH⁻ ¹⁶⁸.

Gupta y Agarwal¹⁶⁹ han estudiado la cinética de oxidación de la sec-butilamina con CAT en medio alcalino, encontrando que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de CAT, de amina y de orden uno con respecto a la concentración de OH⁻.

Las reacciones de N-propilamina, N-butilamina e isoamilamina con BAB han sido estudiadas en medio alcalino mediante iodometría, encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la BAB y amina y una dependencia menor de la unidad con respecto a la concentración de OH⁻¹⁷⁰; para esta reacción se han identificado como productos de reacción la presencia de aldehídos y amoníaco y proponen la siguiente ecuación estequiométrica:



La reacción ha sido estudiada en medio alcalino con concentraciones de NaOH de 0,002-0,030 M determinándose tiempos de vida media entre 0,2 y 2,6 horas.

Esta misma reacción se ha estudiado catalizada con Os(VIII), encontrándose una dependencia de orden uno con respecto a la BAB y con respecto a la concentración de catalizador y una dependencia menor de uno con respecto a la concentración de OH⁻¹⁷¹.

El estudio cinético de N-propilamina, N-butilamina, isobutilamina e isoamilamina con BAT se ha realizado también en medio ácido¹⁷², encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de BAT y con respecto a la concentración de amina. La velocidad de reacción disminuye al aumentar la concentración de ácido encontrándose un orden fraccionario de

¹⁶⁸ P. S. Radhakrishnamurthi, M. D. Prasad Rao, Indian J. Chem., 14 B, 790 (1976).

¹⁶⁹ J. Gupta, M. C. Agrawal, Indian. J. Chem., 28A, 1100, (1989).

¹⁷⁰ S. Ananda, T. Demappa, D. S. Mahadevappa, N. M. Made Gowda, Int. J. Chem. Kinet., 28, 873 (1996).

¹⁷¹ S. Ananda, T. Demappa, N. M. Made Gowda, Int. J. Chem. Kinet., 29, 737 (1997).

¹⁷² S. Ananda, M. B. Jagadeesha, Puttaswamy, B. M. Venkatesha, T. K. Vinod, N. M. Made Gowda, Int. J. Chem. Kinet, 32, 776 (2000).

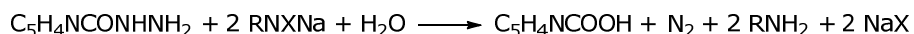
aproximadamente -0,5 para esta dependencia. La reacción se ha seguido utilizando un método iodométrico que ha permitido determinar la concentración de Br^+ en el medio, se ha estudiado los productos de reacción comprobándose la formación de aldehído y amoníaco en la mezcla de reacción. Los autores proponen para esta reacción la siguiente ecuación estequiométrica:



En el intervalo de acidez estudiado, $[\text{HCl}] = 0,010\text{--}0,1\text{M}$, los tiempos de vida media a 30°C , varían entre 1,5 y 4 horas.

En un estudio similar al anterior, realizado en medio alcalino, oxidando con BAT los compuestos N-butilamina, N-propilamina y N-hexilamina¹⁷³, se han encontrado resultados similares, y se ha detectado la presencia de aldehídos y amoníaco en el medio de reacción, proponiendo una ecuación estequiométrica similar a la anterior.

La reacción de isoniazida con CAT, BAT, CAB y BAB¹⁷⁴ ha sido estudiada en medio alcalino a 30°C , encontrándose que la reacción cinética es idéntica con los cuatro oxidantes: orden uno con respecto al oxidante y a la azida y, un orden fraccionario con respecto a la concentración de OH^- . Además se ha comprobado que la adición de bencenosulfonamida, la variación de la fuerza iónica, así como la adición de iones haluro no inflúan en la velocidad de la reacción. Por otro lado, han comprobado un retardo en la velocidad debido a la influencia de la constante dieléctrica del medio. En el medio de reacción se ha detectado el ácido isonicotínico, proponiendo para esta reacción la siguiente ecuación estequiométrica:



En estas reacciones tanto la especie RNHX como la RNX^- interaccionan con el sustrato a través de un mecanismo en dos etapas. El poder oxidante de los reactivos utilizados varía de la forma: $\text{BAT} > \text{BAB} > \text{CAT} > \text{CAB}$, lo cual es debido a factores electrónicos, basados en las diferentes electrofilias de los iones Br^+ y Cl^+ que intervienen en las reacciones de oxidación y en su facilidad para formarse.

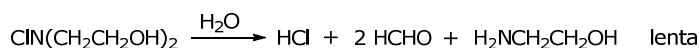
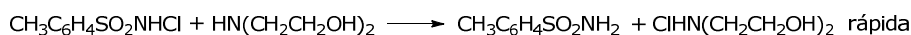
Antelo y col.¹⁷⁵ estudiaron la reacción de la dietanolamina con cloramina-T en el intervalo de acidez $8 < \text{pH} < 13$, comprobando que la velocidad de reacción presenta un máximo a $\text{pH} = 10,8$ ($t_{1/2} = 0,4 \text{ h.}$). La reacción ha sido estudiada

¹⁷³ S. Ananda, T. Demappa, Puttaswamy, N. M. Made Gowda, Transactions of the Illinois State Academic of Science, 93(1), 25-38 (2000).

¹⁷⁴ Puttaswamy, T. M. Anuradha, R. Ramachandrapa, N. M. Made Gowpa, Int. J. Chem. Kinet., 32, 221 (2000).

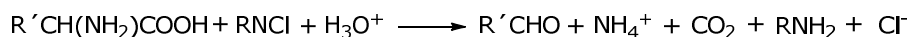
¹⁷⁵ J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, A. Varela, Anal. Quím., 78(1), 63-68 (1982).

iodométricamente, método que permite determinar la concentración de Cl^+ presente en el medio. Los autores proponen que la reacción debe transcurrir por formación de la N-clorodietanolamina y que posteriormente se decompone para formar los productos de reacción; suponen que la velocidad de estas dos reacciones son muy diferentes pero el método iodométrico utilizado sólo permite estudiar la reacción global por lo que las constantes cinéticas determinadas se identifican con la reacción de descomposición de la N-clorodietanolamina.



Gowda et al.^{176,177,178} han investigado la oxidación de diversos aminoácidos con CAT a distintos pH y a diversas temperaturas. También han llevado a cabo estudios del mismo tipo con bromamina-T (BAT), encontrando un comportamiento complejo, donde los órdenes de reacción respecto a los distintos reactivos varían dependiendo de las condiciones del medio.

La cinética de oxidación de α -aminoácidos: glicina, valina, alanina y fenilalanina con CAT ha sido estudiada en medio ácido perclórico a 30°C ¹⁷⁹. La reacción se ha seguido mediante un método iodométrico, estudiando la reacción en un intervalo de $[\text{HClO}_4]=0,06\text{-}0,20 \text{ M}$, encontrando que en estas condiciones las reacciones han transcurrido con un tiempo de vida media entre 0,2 y 3 horas. Se han determinado los productos de reacción identificando la presencia de NH_3 y CO_2 y el aldehído correspondiente a cada aminoácido, identificando además la toluensulfonamida. De acuerdo con los resultados los autores proponen la siguiente ecuación estequiométrica:



Las cinéticas han sido de orden uno con respecto a las concentraciones de CAT y de α -aminoácidos y la velocidad disminuye a medida que aumenta la concentración de perclórico. La adición de Cl^- o la modificación de la fuerza iónica modificando la concentración de perclorato sódico no afecta a la ecuación de velocidad.

¹⁷⁶ B. T. Gowda, R. V. Rao, J. Indian Chem. Soc., 64(8), 467-473, (1987)

¹⁷⁷ B. T. Gowda, R. V. Rao, Indian J. Chem. A, 27A(1), 39-43 (1988).

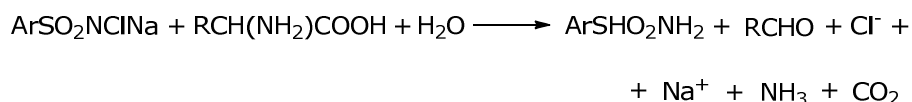
¹⁷⁸ B. T. Gowda, R. V. Rao, J. Indian Chem. Soc, 64(7), 403-407 (1987).

¹⁷⁹ K. S. Rangappa, K. Manjunathaswamy, M. P. Raghavendra, N. M. Made Gowda, Int. J. Chem. Kinet., 34, 49-55 (2002).

La formación de complejos de paladio con aminas alifáticas: etilamina, propilamina, butilamina, dietilamina y trietilamina y, su oxidación con CAT ha sido estudiada en ácido perclórico¹⁸⁰. La reacción ha sido estudiada a 40 °C, con $[\text{HClO}_4]=0,020 \text{ M}$ y con tiempos de vida media que oscilan entre 0,6-1,2 horas. La reacción se ha seguido iodométricamente, encontrándose que la velocidad de reacción es de orden uno con respecto a la concentración de CAT y a la concentración del nucleófilo, identificándose los productos de reacción. Se ha encontrado que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la concentración del nucleófilo.

Gowda et al.¹⁸¹ han realizado un estudio cinético en el que se ha analizado el comportamiento de distintas N-clorobencenosulfonamidas en la oxidación de aminoácidos, en medio ácido; lo que les ha permitido comprobar que la capacidad oxidante de las N-cloroarilsulfonamidas depende de la facilidad del "Cl⁺" de ser liberado, el cual depende del entorno electrónico del enlace N—Cl. Además los estudios revelan que la introducción de sustituyentes en el anillo aromático afecta a las oxidaciones tanto cinética como termodinámicamente.

Un estudio comparativo de las reacciones de doce sales sódicas de N-cloroarylsulfonamidas con los aminoácidos, ácido aspártico y ácido glutámico, y sus amidas (asparagina y glutamina) ha sido realizado en medio ácido¹⁸². El estudio cinético ha sido realizado utilizando un procedimiento iodométrico, y la identificación de los productos les ha permitido identificar que el producto mayoritario formado son los correspondientes aldehídos, proponiendo la siguiente ecuación estequiométrica:



Los estudios cinéticos les ha permitido comprobar que la reacción es de orden dos con respecto al oxidante, y un aumento de la velocidad al aumentar la concentración del aminoácido les ha permitido comprobar un orden fraccionario con respecto a la concentración del nucleófilo; por otra parte han observado que la velocidad de reacción decrece al aumentar la concentración de protones.

El estudio cinético de algunas de estas reacciones también se ha realizado utilizando distintos iones metálicos como catalizadores, en este sentido puede

¹⁸⁰ N. Grover, N. Kambo, S. K. Upadhyay, *Int. J. Chem. Kinet.*, 34, 603-612 (2002).

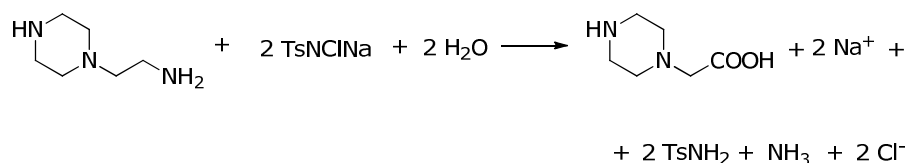
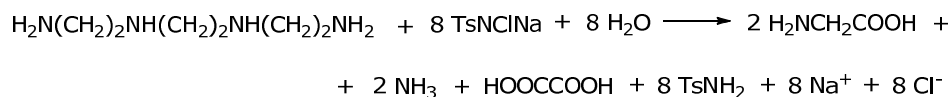
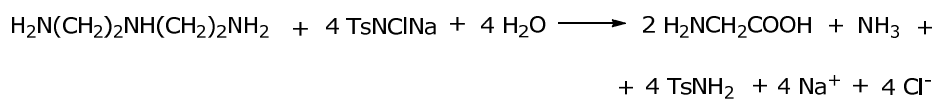
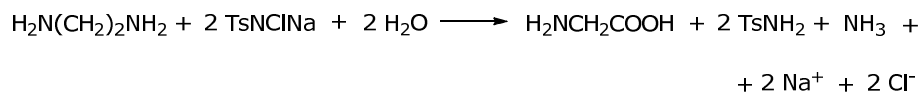
¹⁸¹ B. Th. Gowda, B. H. A. Kumar, *Oxidation Communications*, 26(3), 403-425 (2003).

¹⁸² B. T. Gowda, M. Shetty, *J. Phys. Org. Chem.*, 17, 848 (2004).

citarse la utilización de Ru(III) en el estudio de cinco aminas con CAT en medio HCl¹⁸³. El estudio se ha realizado mediante un método iodométrico que les ha permitido establecer la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = k[\text{CAT}] [\text{Amina}]^x [\text{H}^+]^y [\text{Ru}^{+3}]^z$$

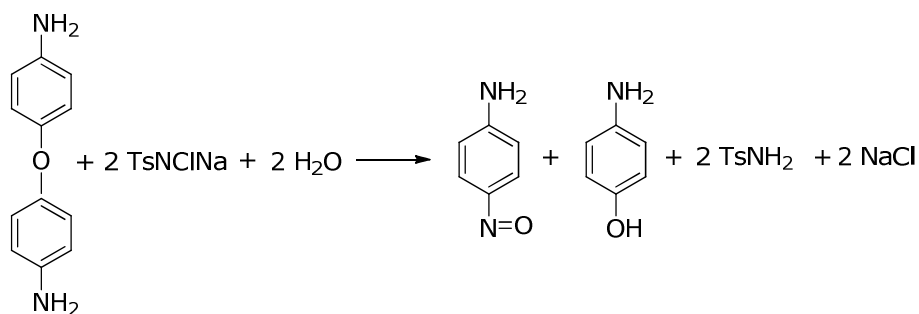
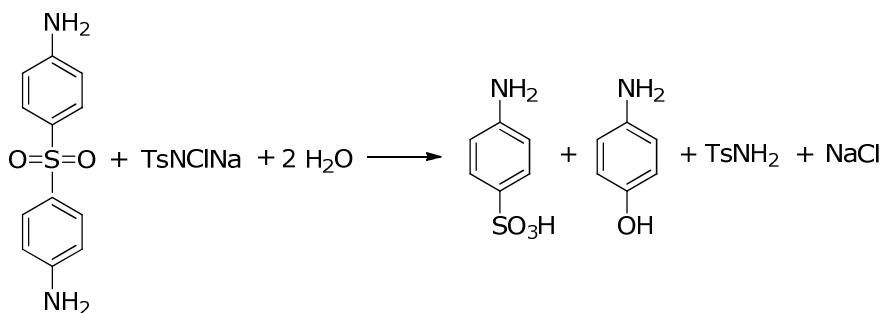
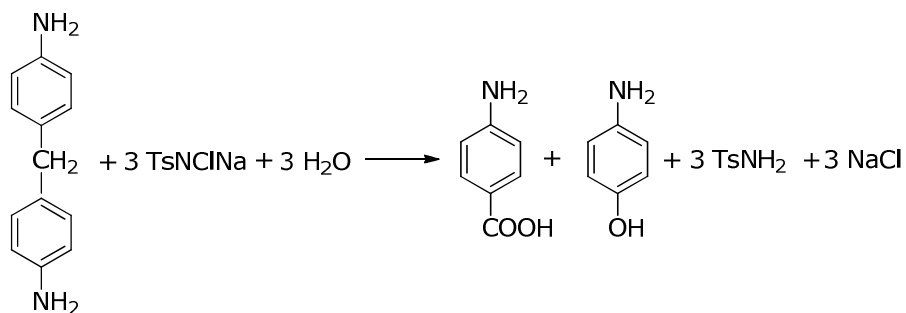
encontrándose que x, y, z son menores que uno. Se han identificado los productos de reacción lo que les ha permitido establecer las siguientes ecuaciones estequiométricas:



Proponen un mecanismo para justificar los resultados donde prevén la formación de un complejo intermedio formado en el ataque nucleofílico del grupo amino al enlace N—Cl de la CAT. Dicho complejo interacciona con el Ru⁺³ en un proceso que acelera la formación de productos finales.

¹⁸³ K. N. Shivananda, R. V. Jagadeesh, Puttaswamy, K. N. Mahendra, J. Molecular Catalysis A: Chemical, 255, 159 (2006).

El catión Ru^{+3} se ha utilizado también como catalizador en las reacciones de oxidación de algunas diaminas aromáticas primarias con CAT en medio HCl ¹⁸⁴. El estudio cinético de la reacción se ha realizado utilizando un método iodométrico, realizándose también la identificación de los productos de reacción lo que ha permitido establecer las siguientes ecuaciones estequiométricas.



¹⁸⁴ K. N. Shivananda, B. Lakshmi, R. V. Jagadeesh, Puttaswamy, K. N. Mahendra, *Applied Catalysis A: General*, 326, 202-212 (2007).

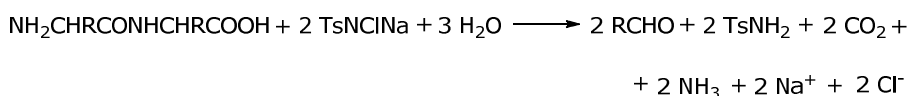
Las reacciones son de orden uno con respecto a la concentración de CAT y de orden fraccionario, no constante, con respecto a la concentración de amina (0,32-0,63) y con respecto a la concentración de HCl (0,20-0,42). Encontrándose, además, que la adición de p-toluensulfonamida o la modificación de la fuerza iónica no provocan una variación apreciable en la velocidad de reacción y proponiendo mecanismos de reacción diferentes para cada amina.

La cinética de oxidación de dipéptidos con CAT en medio alcalino¹⁸⁵ ha sido realizada utilizando un método iodométrico lo que ha permitido establecer la ecuación de velocidad encontrándose que:

$$v = k [\text{CAT}] [\text{Dipéptidos}] [\text{OH}^-]^x$$

Donde x es menor que la unidad (0,5-0,7).

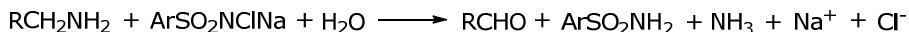
Se ha realizado también la identificación de productos que les ha permitido establecer la siguiente ecuación estequiométrica:



Un estudio comparativo de la oxidación de aminas primarias utilizando CAB y CAT en medio básico¹⁸⁶, utilizando un método iodométrico ha permitido establecer la siguiente ecuación de velocidad:

$$v = k [\text{Oxidante}] [\text{Amina}]^0 [\text{OH}^-]^x$$

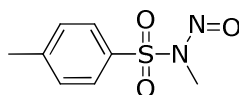
donde x es un número fraccionario que varía entre 0,3 y 0,6. La ecuación estequiométrica que se propone en este trabajo es la siguiente:



Una molécula que tiene una estructura similar a la NCNMPT es la N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida (MNTS), la única diferencia que presentan es que en la NCNMPT hay un enlace N—Cl y en la MNTS hay un enlace N—NO.

¹⁸⁵ Puttaswamy, V. Nirmala, R. V. Jagadeesh, Chin. J. Chem. 26 (3), 537 (2008).

¹⁸⁶ M. K. Veeraiah, A. S. Ananda Murthy, N. M. Made Gowda, Synthesis and Reactivity and Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 40, 225 (2010).



N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida

Para la MNTS se dispone de bastante información cinética de reacciones con aminas y aminoácidos, comprobándose que son procesos en los que tiene lugar la ruptura del enlace N-NO y formación de un N-nitrosocompuesto. De los diez compuestos nitrogenados que se van a presentar en este trabajo siete de ellos han sido estudiados con MNTS y puede resultar importante comparar el comportamiento cinético de ambos reactivos.

La N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida es la mejor amida estudiada que puede transferir su grupo N=O a una gran variedad de nucleófilos dando lugar a las N-nitrosaminas correspondientes¹⁸⁷; que en medio ácido junto con otra molécula de nitrosamina ocurrirá la denitrosación^{188,189}. De acuerdo con esto, podríamos pensar que su correspondiente análogo clorado debería presentar el mismo comportamiento.

Moreira et al.^{190,189,191} han realizado diferentes estudios cinéticos de este N-nitrosocompuesto frente a diferentes aminas. Los resultados obtenidos han mostrado que la transferencia del grupo nitroso desde la N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida a aminas tiene lugar directamente a través de un mecanismo concertado. Además, el establecimiento de una relación entre la velocidad y el equilibrio para la transferencia del grupo nitroso les ha permitido explicar cuantitativamente la reactividad observada de manera similar a las reacciones de transferencia protónica. Por otra parte, la comparación de los resultados obtenidos para diferentes aminas sustituidas muestra que la velocidad del proceso es mayor en aquellos casos en que los sustituyentes retiren carga.

¹⁸⁷ L. García-Río, E. Iglesias, J. R. Leis, M. E. Peña, A. Ríos, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 29 (1993).

¹⁸⁸ D. L. H. Williams, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 691 (1976); L. García-Río, J. R. Leis, J. A. Moreira, F. Norberto, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 11, 756 (1998).

¹⁸⁹ L. García-Río, J. R. Leis, J. A. Moreira, F. Norberto, J. Phys. Org. Chem., 11, 756-760 (1998).

¹⁹⁰ L. García-Río, J. R. Leis, J. A. Moreira, F. Norberto, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 7, 1613-1620 (1998).

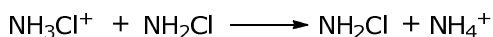
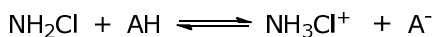
¹⁹¹ L. García-Río, J. R. Leis, J. A. Moreira, F. Norberto, J. Org. Chem., 66, 381-390 (2001).

2.4.4 CINÉTICA DE DESPROPORCIÓN DE N-CLORAMINAS

Diversos autores han estudiado las reacciones de desproporción de N-cloraminas. Parece ser que el mecanismo siempre implica un ataque nucleófilo del nitrógeno de la cloramina sin protonar sobre el átomo de cloro de la cloramina protonada. El resultado es la transferencia de halógeno entre moléculas diferentes.

El primer autor que ha estudiado esta transferencia ha sido Chapin⁴⁶ el cual ha establecido que la formación de dicloraminas se produce cuando se clora la disolución o se acidifica una disolución de monoclорamina. Posteriormente Corbett y Metcalf⁷⁹, han realizado un estudio espectrofotométrico de las diversas especies que se forman al hacer reaccionar amoníaco con hipoclorito en disolución acuosa a distintos valores de pH.

De forma general, se puede decir que la desproporción de la cloramina se puede producir por dos caminos de reacción^{192,193}. Uno de ellos es la hidrólisis de la cloramina para formar ácido hipocloroso, que reacciona con otra molécula de cloramina para formar la dicloramina. La otra vía de reacción implica un mecanismo de catálisis ácida general para la formación de la dicloramina; este mecanismo es consistente con el de la reacción entre una molécula neutra de cloramina con otra molécula de cloramina protonada.



Higuchi et al.¹²⁸ han estudiado la desproporción de la cloramina-T (CAT) en un intervalo de pH entre 2,5 y 6,7, lo que les ha permitido corroborar éste camino de reacción. Este mismo resultado se ha encontrado posteriormente en el estudio de la desproporción de NH_2Cl , N-cloraminas orgánicas, N-cloroaminoácidos y N-clorodipéptidos³⁴.

Más tarde, Valentine y Jafvert¹⁹⁴ comprobaron que la desproporción de la cloramina en presencia de tampones de fosfato y sulfato sigue un mecanismo de catálisis ácida general.

Antelo y col.^{195,196} han realizado un estudio sobre la desproporción de varias N-cloraminas orgánicas, en el que han encontrado un mecanismo de

¹⁹² L. M. Granstrom, Ph. D., Thesis, Harvard University, Cambridge, MA, (1954).

¹⁹³ J. C. Morris, "Principles and Applications of Water Chemistry", Ed. Faust, S. D. & Hunter, J. V, Wiley, New York (1967).

¹⁹⁴ R. L. Valentine, C. T. Jafvert, Environ. Sci. Technol., 22, 691-696 (1988).

¹⁹⁵ J. M. Antelo, F. Arce, J. Franco, P. Rodríguez, A. Varela, Int. J. Chem. Kinet., 21, 691-696

transferencia directa de "Cl⁺" a través de una catálisis ácida general, además de la reacción no catalizada entre la forma protonada y la no protonada. En el caso de la catálisis, proponen un equilibrio rápido de formación de un par de encuentro entre la N-cloramina y la forma ácida del tampón, seguido por el ataque lento de otra molécula de N-cloramina.

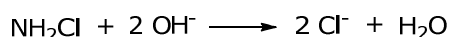
2.4.5 CINÉTICA DE DESCOMPOSICIÓN DE N-CLORAMINAS

En el apartado de especiación, se ha dicho que todas las haloaminas presentan unas velocidades de descomposición menores a las de las velocidades de formación respectivas; basándonos en esto, en este apartado trataremos la descomposición de las N-cloraminas.

La monocloramina sufre procesos de descomposición en disolución acuosa, que son catalizados por ácidos y por bases. Anbar y Yagil¹⁹⁷ han realizado un estudio cinético de la hidrólisis de la cloramina en medio alcalino que les ha permitido confirmar la formación de hidroxilamina como intermedio de la reacción, y como productos finales de la hidrólisis N₂O y NH₃, esto les sugiere un mecanismo de reacción en el que se produce una sustitución nucleófila del Cl⁻ por el OH⁻.

El mecanismo de descomposición de la dicloramina en disolución acuosa ha sido estudiado por distintos autores, proponiendo cada uno de ellos la formación de intermedios de reacción diferentes.

Morris et al.¹⁹⁸ han propuesto que la descomposición transcurre mediante la formación inicial de un intermedio NOH que finalmente da lugar a N₂ o NO₃⁻ dependiendo de los reactivos y de las condiciones de reacción. Este intermedio se formará en una etapa dada por:



Otros autores han propuesto que la descomposición de la dicloramina produce N₂ y HOCl como productos finales, en este caso la reacción transcurre a través de intermedios como NCl o NCl₂⁻.¹⁹⁹

Hand y Margerum²⁰⁰ han realizado un estudio cinético de la descomposición de la dicloramina en presencia de HOCl y en presencia de NH₃, en

(1989).

¹⁹⁶ J. M. Antelo, F. Arce, M. Parajó, P. Rodríguez, A. Varela, Int. J. Chem. Kinet., 24(11), 991-997 (1992).

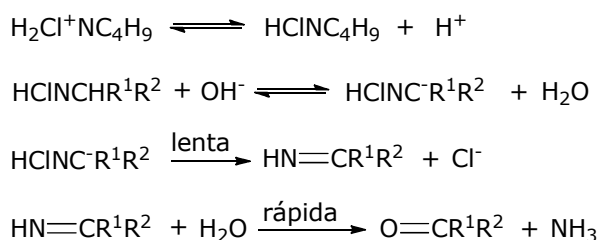
¹⁹⁷ M. Anbar, G. Yagil, J. Am. Chem. Soc., 84, 1790-1796 (1962).

¹⁹⁸ J. C. Morris, I. Wei, Meeting of ACS Division Water, Air and Waste Chemistry, 15, 4 (1969).

¹⁹⁹ S. L. Leao, R. E. Sellec, Water Chlorination, Environmental Impact and Health Effects, vol.4 (I), 139-149 R. L. Jolley. Etc. , Eds. Ann. Arbor Science (1983).

disolución acuosa, en el que han observado que el NH_3 inhibe la reacción de descomposición de la dicloramina, ya que el NH_3 reacciona más rápidamente con el HOCl que es el responsable de la inestabilidad de la dicloramina y, que además se forma en la descomposición de ésta. La lenta descomposición de la dicloramina en presencia de NH_3 produce cloramina y otros compuestos; sin embargo, en presencia de HOCl se forma previamente NCl_3 mediante una catálisis básica general, seguida de una reacción entre ese compuesto y la dicloramina para dar N_2 entre otros productos finales.

En cuanto a las cloraminas derivadas de aminas alifáticas, se ha encontrado que sufren una deshidrocloración para dar lugar a la formación de una imina que a su vez, por hidrólisis originan los compuestos carbonílicos correspondientes^{201,202,203}. Muchas de estas reacciones presentan gran interés para la obtención de distintos compuestos orgánicos. Un ejemplo de esto es el estudio realizado por Antelo y col.²⁰⁴ sobre la descomposición de N-clorobutilaminas en medio fuertemente básico en el que en la etapa lenta se forma una imina que posteriormente se hidroliza a un aldehído, tal y como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



²⁰⁰ V. C. Hand, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 22, 1449-1456 (1983).

²⁰¹ J. M. Antelo, F. Arce, J. L. Armesto, J. Casado, A. Varela, *An. Quim.*, 79, 90 (1983).

²⁰² J. M. Antelo, F. Arce, D. Casal, P. Rodríguez, A. Varela, *Tetrahedron*, 45(12), 3955-3966 (1989).

²⁰³ J. M. Antelo, F. Arce, M. Parajó, *J. Phys. Org. Chem.*, 9, 447-454 (1996).

²⁰⁴ J. M. Antelo, F. Arce, M. C. Castro, J. Crujeiras, J. C. Pérez-Moure, P. Rodríguez, *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 703-717 (1995).

2.5 RELACIONES DE ENERGÍA LIBRE

El estudio cuantitativo de las relaciones de energía libre que intervienen en un proceso ha sido introducido por Brönsted y Hammett a principios del siglo XX. Estas relaciones representan un papel importante para el entendimiento del mecanismo a través del cual tiene lugar un proceso.

De forma general la relación de energía libre correspondiente a un proceso se puede representar por la siguiente ecuación general:

$$\Delta G = a\Delta G_s + b$$

Donde ΔG es la variación de energía libre relacionada con la velocidad o equilibrio, ΔG_s es la variación de energía libre referida a un proceso estándar o de referencia, con frecuencia un equilibrio, y puede ser el proceso que es objeto de estudio o un proceso de referencia, y a es un parámetro que nos indica la semejanza entre los dos procesos.

Esta ecuación es válida para algunos procesos en los que los cambios en la energía libre son grandes y normalmente se escribe en términos relacionados con parámetros que se han determinado experimentalmente, como por ejemplo:

$$\log k = a \log K_s + b$$

Siendo k la constante de velocidad y K_s la constante de equilibrio de referencia.

Basándonos en este hecho las relaciones entre energía libre se podrían clasificar en dos grupos²⁰⁵:

- Clase I: aquellas que comparan la constante de velocidad con la constante de equilibrio para un mismo proceso. Son consecuencia de la aplicación de la teoría del orbital molecular, como por ejemplo la ecuación de Brönsted y la ecuación de Leffler.
- Clase II: aquellas en las que la constante de velocidad o de equilibrio están relacionadas con la constante de velocidad o de equilibrio de otro proceso no relacionado pero (con frecuencia) similar, como por ejemplo la ecuación de Hammett o de Taft.

²⁰⁵ A. Williams, Free Energy Relationships in Organic and Bio-organic Chemistry, Ed. The Royal Society of Chemistry, (2003).

En las relaciones de la clase I, el parámetro α nos indica el grado en el que el estado de transición se parece más a los productos comparado con los reactivos, mientras que en las relaciones de la clase II este parámetro mide el grado en que la conversión al estado de transición se parece a la conversión de los reactivos a productos en el sistema de referencia.

Las relaciones de energía libre no están limitadas a la reactividad química o equilibrio y pueden surgir a partir de comparaciones de constantes de velocidad con parámetros tales como concentraciones, coeficientes de partición, parámetros del disolvente, frecuencias espectrales...todas ellas relacionadas con cambios energéticos entre otros. En este apartado se realizará una breve revisión de algunas de ellas.

2.5.1 ECUACIÓN DE LEFFLER

La ecuación de Leffler considera el equilibrio de la reacción que es objeto de estudio como sistema de referencia, lo que va a permitir determinar la estructura de transición. Se basa en que los cambios que se producen en la energía libre son una combinación lineal de los correspondientes cambios en los reactivos y productos como consecuencia de haber introducido sustituyentes que modifican la energía de los reactivos o productos.

Por ejemplo, se puede considerar que la variación de energía libre del estado de transición (δG^\ddagger) se puede expresar como una combinación lineal de la variación de energía libre de los reactivos (δG_R) y de la correspondiente de los productos (δG_P).

$$\delta G^\ddagger = \alpha \delta G_P^0 + (1 - \alpha) \delta G_R^0$$

En esta ecuación δ indica la variación producida por el cambio de un sustituyente en uno de los reactivos.

En general, el parámetro α se encuentra entre 0 y +1. Si la naturaleza de α se aproxima a +1, entonces la estructura del estado de transición se parece a la de los productos; y, por el contrario, si el valor de α se aproxima a 0 la estructura del estado de transición se parece a los reactivos. Consecuentemente, α nos da una medida de la localización de la estructura del estado de transición entre los reactivos y los productos. Reorganizando la ecuación anterior se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta G^\ddagger - \delta G_R^0 &= \alpha (\delta G_P^0 - \delta G_R^0) \\ \delta \Delta G^\ddagger &= \alpha \delta \Delta G^0 \end{aligned}$$

Donde el primer término de la igualdad muestra la diferencia en la energía libre entre la estructura del estado de transición y el reactivo, mientras que el segundo miembro de la igualdad muestra la diferencia entre el producto y el reactivo.

2.5.2 ECUACIÓN DE BRÖNSTED

La ecuación de Brönsted se utiliza en el estudio de las reacciones de transferencia protónica o en el estudio de reacciones nucleófilas en las que se utiliza una serie de nucleófilos con una estructura similar.

La ecuación de Brönsted se puede deducir a partir de la ecuación de Leffler si se tiene en cuenta que ΔG^\ddagger está relacionado con el logaritmo de la constante de velocidad y ΔG° está relacionado con el logaritmo de la constante de equilibrio, la ecuación de Brönsted se puede representar de la forma:

$$\log k = \alpha \log K + c$$

O bien
$$\log k = -\alpha \text{p}K + c$$

Esta ecuación predice la existencia de una linealidad entre el $\log k$ vs. $\log K$, siendo α el valor de la pendiente de dicha representación. El valor de esta pendiente nos da una idea del cambio de energía correspondiente al estado de transición relativo a los reactivos con el cambio en la constante de disociación de la reacción.

Los posibles valores de α tanto en la ecuación de Leffler como en la ecuación de Brönsted están comprendidos entre 0 y 1, ya que este parámetro α nos indica que la estructura del estado de transición se encuentra en una posición entre los reactivos ($\alpha \cong 0$) y los productos ($\alpha \cong 1$) a lo largo de la coordenada de reacción y, parece que los cambios en su energía libre serán intermedios entre los correspondientes cambios de reactivos y productos por lo que se puede asumir que las propiedades del estado de transición están entre las propiedades de los estados correspondientes a los reactivos y a los productos.

Esta ecuación de Brönsted también es aplicable a las reacciones de catálisis ácido-base, en esos casos se habla de la ley de catálisis de Brönsted, que se describirá en el apartado de catálisis ácido-base.

2.5.3 ECUACIÓN DE HAMMETT

Hammett encontró que para el caso de los bencenos meta y para sustituidos se observaba una relación entre el logaritmo de las constantes de velocidad o de las constante de equilibrio de dos reacciones análogas:

$$\log \frac{k}{k_H} = \rho \sigma$$

- σ es el parámetro que caracteriza al sustituyente, es una medida del carácter dador ($\sigma < 0$) o aceptor ($\sigma > 0$) del sustituyente. Por definición, cuando el sustituyente es el H $\sigma = 0$.
- ρ es el parámetro que caracteriza la reacción, es una medida de la sensibilidad de la constante de equilibrio (o de velocidad) a las variaciones del valor de σ del sustituyente. Por definición $\rho = 1$ para la ionización de los ácidos benzoicos en agua a 25 °C.

Esta relación sólo es aplicable a sistemas donde los sustituyentes se encuentran en el anillo aromático ocupando las posiciones meta ó para; sin embargo los sustituyentes en orto no están incluidos en esta relación debido a los impedimentos estéricos. Tampoco es aplicable a aquellos casos en los que el sustituyente esté localizado sobre un carbono alifático y la transmisión de la carga tenga lugar a través de un enlace σ .

2.5.4 ECUACIÓN DE TAFT

La ecuación de Taft es una relación de energías basada en la ecuación de Hammett. Taft eligió las reacciones de hidrólisis básica y ácida de ésteres sustituidos $X-CO_2R$ catalizada por bases y ácidos como reacciones de referencia para caracterizar los efectos polares y los efectos estéricos de los sustituyentes X.

La ecuación que propone combina el efecto polar ($\rho \sigma^*$), estérico (S) y de resonancia (R) sobre la velocidad de reacción:

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \sigma^* + S + R$$

Es importante destacar que el sustituyente considerado de referencia en esta ecuación es el metilo, $\sigma^* = 0$ y que habría una expresión de este tipo para la hidrólisis básica y otra para la hidrólisis ácida.

Por otra parte considerando fundamentalmente tres factores, esta ecuación puede ser modificada:

1. La energía libre de activación, que está relacionada con la constante de velocidad, puede ser tratada como la suma de las contribuciones independientes de los efectos polar, estérico y de resonancia.

2. En dos reacciones paralelas, una de catálisis ácida y otra de catálisis básica, para una misma reacción, los parámetros S y R son los mismos.
3. Los efectos polares de los sustituyentes son más importantes en medio básico que en medio ácido.

Haciendo uso de estas consideraciones la ecuación de Taft queda escrita de la forma:

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \sigma^*$$

En la que ρ es una medida de la sensibilidad de la reacción a los efectos polares y σ^* es un parámetro característico de los sustituyentes y, es una medida de la capacidad de atracción de electrones por parte de estos, siendo el efecto puramente polar ya que este se transmite a través de la cadena alifática.

σ^* es un parámetro característico de cada sustituyente, por lo que la ecuación anterior se deberá modificar teniendo en cuenta la posibilidad de existir en una molécula distintos grupos sustituyentes, esto es:

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \Sigma \sigma^*$$

Los valores del $\Sigma \sigma^*$ se determinan como suma de las contribuciones de cada grupo unido al carbono en alfa con respecto al grupo principal.

Hall²⁰⁶, tomando como punto de partida la ecuación de Taft ha establecido una dependencia lineal entre los valores de pK_a y los parámetros polares de Taft (σ^*), para un amplio conjunto de aminas primarias, secundarias y terciarias. La dependencia lineal obtenida para cada conjunto ha sido:

$$\text{Aminas primarias : } pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas secundarias : } pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas terciarias : } pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$$

Se ha comprobado que numerosos compuestos cumplen las tendencias marcadas por Hall para cada grupo, por lo que estas relaciones lineales pueden ser

²⁰⁶ Jr. H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 79, 5441-5444 (1957).

utilizadas para determinar el valor del parámetro de Taft conocido el pK_a del compuesto nitrogenado para el cual no se dispone de un valor bibliográfico.

En la Figura 2.5.4-1 se muestran las relaciones de Hall para las aminas primarias y secundarias, sobre estas relaciones se han representado todos los valores correspondientes a aminas primarias y secundarias que se han utilizado en la discusión de los resultados de esta tesis doctoral.

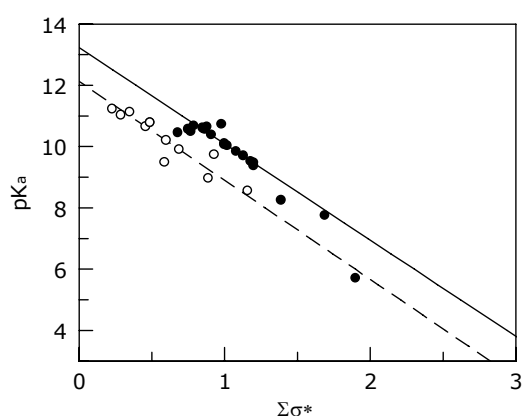


Figura 2.5.4-1: Representación de Hall. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$.

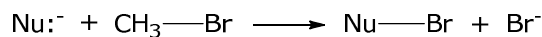
—— RNH_2 - - - $RR'NH$

2.5.5 RELACIÓN DE SWAIN-SCOTT

La relación de Swain-Scott es una relación de la clase II, basada en el carácter nucleófilo de las especies en disolución.

Swain y Scott han sido los primeros en proponer un tratamiento cuantitativo de la reactividad en procesos de sustitución nucleófila, principalmente los relacionados con las reacciones del tipo S_N2 de compuestos orgánicos.

Swain-Scott²⁰⁷ han elegido el bromuro de metilo como sustrato de referencia con el fin de poder estudiar el desplazamiento nucleófilo producido en una sola etapa, y de este modo, caracterizaron la velocidad de las reacciones nucleófilas a través de la ecuación:



²⁰⁷ C. G. Swain, C.B. Scott, J. Am. Chem. Soc., 75, 141 (1953).

$$\log \frac{k}{k_o} = s n$$

Donde k y k_o son las constantes de velocidad para la reacción del tipo S_N2 con el nucleófilo elegido y agua a 25 °C, respectivamente; n es la medida de la nucleofilia del reactivo y s es la susceptibilidad del haluro de alquilo con respecto a la sustitución nucleófila. Por definición, para el agua, el nucleófilo estándar, $n=0$, y para el bromuro de metilo, el sustrato estándar, $s=1$.

Si se compara el parámetro nucleofílico n y los valores de pK_a de los correspondientes ácidos conjugados, se puede observar que no existe ningún tipo de correlación entre el carácter nucleófilo y la basicidad, Tabla 2.5.3-1. Además, experimentalmente se ha observado que el parámetro n no varía significativamente con la temperatura o con el contenido de agua en mezclas de disolventes y agua.

Tabla 2.5.3-1: Valores de pK_a de aminas y de constantes n para las reacciones de metil perclorato con aminas en agua a 0°C²⁰⁸.

Amina	pK_a	n
Pirrolidina	11,1	5,67
Trietilamina	10,70	3,98
Butilamina	10,63	5,13
Morfolina	8,35	5,13
Piridina	5,20	4,27
p-Metilanilina	4,42	4,52

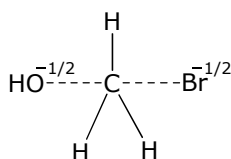
Para tratar de caracterizar la capacidad nucleofílica de un reactivo, parámetro n , es muy útil hacer uso de las reacciones de sustitución que tienen lugar sobre un átomo de carbono saturado. Sin embargo, en el caso de sustituciones nucleófilas sobre átomos de carbono con diferentes estados de hibridación o bien sobre heteroátomos, la ecuación de Swain-Scott no conduce a una buena correlación. Además, el parámetro n ha sido determinado para, relativamente, pocos nucleófilos. La mayoría de los datos se han conseguido para

²⁰⁸ J. Koskikallio, Acta Chem. Scand., 23, 1490-1494 (1969).

nucleófilos que reaccionan con el metil yoduro o con el trans-[Pt(py)₂Cl₂], definiendo los parámetros n_{MeI} y n_{Pt} , respectivamente²⁰⁹.

Estos parámetros han sido determinados en metanol, considerándolo por consiguiente el nucleófilo estándar con $n_{\text{MeI}}=n_{\text{Pt}}=0$. Esta consideración tiene un particular interés ya que las nucleofilias determinadas para el MeI y para el MeBr, presentan una relación lineal: $n_{\text{MeI}} = 1,4n_{\text{MeBr}}$.

El margen de error que se ha encontrado al utilizar las constantes de velocidad en la ecuación de Swain-Scott, es del orden de $\pm 0,2 \log k$ unidades²¹⁰. Las mayores desviaciones se han observado, en algunos casos como, por ejemplo, para reacciones con iones hidróxido^{211,207}; sin embargo, este comportamiento peculiar del ion hidróxido lo han justificado debido a la distribución electrónica del estado de transición formado por el aducto nucleófilo-electrófilo así, el estado de transición para el ataque del ion hidróxido al bromuro de metilo es:



En cuanto a la reactividad nucleófila, las mayores diferencias se han observado en reacciones que tienen lugar en diferentes disolventes^{212,213}. Además, las constantes nucleofílicas para reacciones en agua normalmente no son válidas para las mismas reacciones en otros disolventes, por lo menos no en disolventes apróticos²¹².

Las reacciones de sustitución nucleófila en las que los nucleófilos son aniones pequeños tienen lugar sin importar los factores estéricos y en esos casos se obtiene una muy buena linealidad en la representación de Brönsted ($\log k$ vs. pK_a). Sin embargo, en las reacciones nucleófilas en las que intervienen aminas se observa una mayor dispersión de los datos debido a que los factores estéricos son, en la mayor parte de los casos, más importantes que los efectos polares. En estos casos, se han obtenido relaciones lineales aproximadas²¹⁴ cuando valores del $\log k$, correspondientes a reacciones nucleófilas de dos sustratos con varias aminas, han sido sustituidos en la siguiente ecuación propuesta por Swain-Scott:

²⁰⁹ R. G. Pearson, H. Sobel, I. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 90, 319 (1968).

²¹⁰ J. Koskikallio, Acta Chem. Scand., 23, 1477-1489 (1969).

²¹¹ J. F. Bunnett, Ann. Rev. Phys. Chem., 14, 271 (1963).

²¹² D. Cook, I. P. Evans, E. C. F. Ko, A. J. Parker, J. Chem. Soc. B, 404 (1966).

²¹³ B. W. Clare, D. Cook, E. C. F. Ko, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., 88, 1911 (1966).

²¹⁴ H. K. Hall, J. Org. Chem., 29, 1590 (1964).

$$\log k = s n + \text{constante}$$

donde n es la constante que indica el carácter nucleófilo de la amina²⁰⁷. Los valores de la pendiente s se han encontrado que están comprendidos entre 0,6 y 1,2 para reacciones sobre un átomo de carbono tetraédrico y, se han encontrado valores más altos que 1,3 para reacciones sobre un átomo de carbono de un grupo carbonílico²¹³. Los valores de s pueden servir como un criterio adicional del grado de participación de un nucleófilo en el estado de transición²¹⁰.

Esta ecuación de Swain-Scott, puede ser aplicada satisfactoriamente sólo para reacciones de nucleófilos similares como aminas, e incluso en aquellos casos en los que los factores estéricos no sean importantes.

2.5.6 ECUACIÓN DE EDWARDS

Anteriormente se ha comentado que no existe un paralelismo entre la capacidad nucleófila y la basicidad, sin embargo, la basicidad es una propiedad importante que afecta a la reactividad de los nucleófilos. Considerando esto y asumiendo que la capacidad nucleófila también depende del potencial de oxidación, Edwards^{215,209} ha tratado de mejorar la ecuación de Swain-Scott. La ecuación de Edwards ha sido aplicada satisfactoriamente para reacciones con un extenso número de nucleófilos diferentes. Sin embargo, con bastante frecuencia la utilidad de esta ecuación es restringida, debido a que es necesario hacer uso de unas constantes que no son conocidas.

$$\log \frac{k}{k_o} = \alpha E_n + \beta H$$

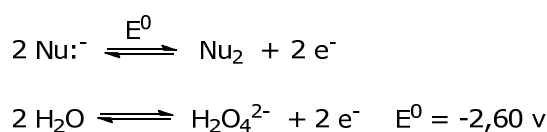
En este caso, k es la constante de equilibrio o de velocidad para el ataque nucleófilo al sustrato y k_o es la constante de equilibrio o de velocidad para el proceso análogo en el que el nucleófilo es el agua. E_n , es una constante nucleofílica característica de un electrón donado (también llamado potencial de oxidación). El parámetro H es una medida de la basicidad del nucleófilo, o sea de su reactividad frente a los protones. Y α y β son parámetros empíricos característicos de cada sustrato para cada reacción, que dan idea de la sensibilidad del electrófilo a las dos propiedades del nucleófilo.

H se define a través de la ecuación: $H = pK_a + 1,74$, en la que K_a es la constante de ionización del ácido conjugado del nucleófilo en agua a 25 °C y, el

²¹⁵ J. E. Edwards, J. Am. Chem., 76, 1540-1547 (1954).

valor constante de 1,74 se ha introducido para corregir el pK_a del H_3O^+ ya que Edwards para definir la escala de valores de H ha utilizado el equilibrio de ionización del H_3O^+ como reacción de referencia.

El parámetro E es otra medida del carácter nucleófilo y corresponde al potencial de oxidación del nucleófilo, medido en relación con el equilibrio similar al del agua.



de este modo la escala E_n queda definida como: $E_n = E_n^0 + 2,60$.

A través de esta ecuación, Edwards ha tratado de correlacionar velocidades y equilibrios de una gran variedad de reacciones de sustitución nucleófila, incluyendo reacciones de complejos inorgánicos, sustitución nucleófila aromática, de adición al grupo carbonilo y reacciones de sustitución del tipo S_N2 ; sin embargo, las constantes de velocidad no satisfacen dicha ecuación con una exactitud razonable.

En algunos casos, los logaritmos de las constantes de velocidad presentan una relación lineal con respecto a los valores de pK_a de los nucleófilos^{211,216,217}. No obstante, la basicidad no es el único factor que determina la nucleofilia ya que también muchas bases débiles pueden ser potentes nucleófilos. Por lo tanto, otros efectos, incluyendo efectos estéricos, los cuales no carecen de importancia en los equilibrios ácido-base, son responsables de las grandes desviaciones observadas en tales representaciones.^{212,213}

Por otra parte, el uso del potencial de oxidación como modelo de la reactividad nucleófila es razonable si tenemos en cuenta que un nucleófilo es formalmente oxidado en una reacción de desplazamiento.

Los parámetros definidos por Swain-Scott y por Edwards expresan el carácter nucleófilo únicamente en un contexto limitado ya que es una cuantificación que depende en gran medida del disolvente. Además, en estas reacciones el ataque nucleófilo está acompañado de la ruptura de un enlace con el grupo saliente lo que le llevó a Ritchie a sugerir que las reacciones S_N2 no son un buen modelo para el estudio de la nucleofilia.

²¹⁶ T. C. Bruice, R. Lappinski, J. Am. Chem. Soc., 80, 1165 (1958).

²¹⁷ W. P. Jencs, J. Carriulo, J. Am. Chem. Soc., 82, 1778 (1960).

2.5.7 RELACIÓN DE RITCHIE

En las reacciones S_N1 entre carbocationes estables y nucleófilos, las relativas reactividades de los nucleófilos son independientes de la naturaleza del carbocatión que actúa como electrófilo. Así pues, Ritchie se ha basado en reacciones en las que el nucleófilo ataca a un centro positivo sin que se produzca el desplazamiento de un grupo saliente, lo cual haría posible observar el mismo orden de reactividad en las reacciones de otros cationes con nucleófilos²¹⁸. Según Ritchie²¹⁹, esta situación puede ser descrita mediante la siguiente ecuación en la que no aparece ningún otro parámetro característico del sustrato.

$$\log \frac{k}{k_o} = N_+$$

$$\log k = N_+ + \text{constante}$$

En esta ecuación, k es la constante de velocidad para la reacción de un catión con un sistema nucleófilo determinado (i.e, un nucleófilo en un disolvente determinado), k_o es la constante de velocidad para la reacción del mismo catión con agua en disolución acuosa y, N_+ es el parámetro característico del nucleófilo, que también depende de la naturaleza del disolvente pero es independiente del catión. Para definir esta escala empírica de valores de N_+ se ha considerado como reacción de referencia la reacción del catión verde de Malaquita con agua en disolución acuosa, definiendo para este caso $N_+ = 0$.

La escala de valores de N_+ , de forma general, se puede aplicar a reacciones en las que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se forma un enlace simple entre el nucleófilo y el electrófilo^{220,221}.

Ritchie, en el estudio de la reactividad de diferentes combinaciones entre cationes y aniones, ha observado que las reactividades relativas de una gran variedad de nucleófilos son prácticamente independientes de la naturaleza del catión. Este fenómeno lo atribuye a que los valores de N_+ son una medida de alguna propiedad intrínseca de los nucleófilos²²².

La ecuación de Ritchie ha sido introducida para describir los comportamientos de las reacciones de carbocationes e iones arildiazonio con unos

²¹⁸ C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.*, 5, 348-354 (1972).

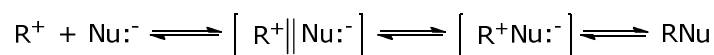
²¹⁹ C. D. Ritchie, P. O. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4966 (1972).

²²⁰ C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, 97(5), 1170-9 (1975).

²²¹ C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, 99(11), 3754-61 (1977).

²²² C. D. Ritchie, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95(6), 1882-9 (1973).

pocos nucleófilos en distintos disolventes²¹⁹. De forma general estas reacciones se podrían escribir como:



Se ha comprobado que esta relación se puede aplicar bastante bien a las reacciones de carbocationes con aminas neutras (que actuarán de nucleófilos)²¹⁹. No obstante, se han encontrado algunas desviaciones en casos específicos, en particular, con el ion azida, ion fluoruro e iones ariloxido. Además, los estudios de la reactividad de nucleófilos con pares iónicos o bien con moléculas de electrófilos neutras demuestran la ausencia de efectos electrostáticos significativos en las velocidades de las reacciones de combinación nucleófilo-electrófilo.²²³

El buen ajuste de los resultados experimentales en este tipo de reacciones indica que, para estas reacciones, el estado de transición no se asemeja a los productos sino que estará caracterizado por una separación considerable entre la parte catiónica y aniónica, donde la esfera de solvatación del catión apenas se ve perturbada.

Un hecho interesante de esta correlación es la ausencia de un parámetro que indique la susceptibilidad, como el parámetro s de Swain-Scott. A pesar de ello, la relación de Ritchie es por su simplicidad una valiosa herramienta para predecir y correlacionar la reactividad de los nucleófilos.

²²³ C. D. Ritchie, Can. J. Chem. Soc., 64, 2239-50 (1986).

2.6 CATÁLISIS ÁCIDO-BASE

El término catálisis no está restringido únicamente a un cierto tipo de reacciones químicas, en realidad es un fenómeno muy común. Berzelius²²⁴ ha sido el primero en reconocer el concepto de catálisis, quién consideró que este efecto era debido a un tipo especial de fuerza que el catalizador ejercía en el sistema de reacción. Sin embargo, un mayor entendimiento de la catálisis fue proporcionado por una serie de investigaciones realizadas por Ostwald²²⁵ entre 1888 y finales de siglo.

A lo largo de sus investigaciones Ostwald propuso varias definiciones para el término catalizador. Una de ellas define un catalizador como una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin modificar los factores energéticos de la reacción.

En 1981, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada²²⁶ aprobó la definición: "un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin provocar cambios en la energía de Gibbs estándar para la reacción: al proceso se llama catálisis, y una reacción en la que está implicado un catalizador se conoce como reacción catalizada".

Ostwald realizó numerosos estudios a cerca de la catálisis²²⁷, pero a pesar de sus contribuciones no consiguió desarrollar una teoría satisfactoria. Comprobó que una reacción catalizada sigue una vía de reacción alternativa debido a la introducción de un catalizador.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible clasificar el fenómeno catalítico en tres grupos independientes:

- a) Catálisis heterogénea: los reactivos son activados por adsorción sobre la superficie de un sólido.
- b) Catálisis homogénea: el catalizador transforma los reactivos completamente en una serie de intermedios que evolucionan para dar lugar a los productos, pero el catalizador es regenerado en el proceso de formación de los productos.

²²⁴ J. J. Berzelius, Jahresber. Chem., 15, 237 (1836).

²²⁵ W. Ostwald, Chem. Betrachtungen, Aula No. 1 (1895).

²²⁶ Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix V. Symbolism and Terminology in Chemical Kinetics, Pure App. Chem., 53, 753 (1981).

²²⁷ W. Ostwald, Verh. Ges. Dtsch. Naturforsch. Aerzte, 73, 184 (1901); Physik. Z. 3, 312 (1902); Nature, 65, 522 (1902); Las Prix Nobel in 1909, pp. 63-68, Stockholm, 1910.



- c) Catálisis enzimática: el catalizador es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece claramente al grupo de la catálisis homogénea.

La catálisis homogénea básicamente es mucho más simple que la catálisis heterogénea debido a que en el caso de que se forme un complejo, éste es más fácil de identificar y, de examinar las especies cuyas concentraciones u otras propiedades son accesibles.

En este apartado nos centraremos en la catálisis homogénea, que a su vez se puede clasificar en distintos tipos en función de la clase de especie que actúe como catalizador; como se puede observar en la siguiente tabla.

Clase de especies catalizadoras	Ejemplos	Tipos de reacciones catalizadas
Especies ácidas y básicas	H_3O^+ , OH^- , AcOH , NH_3	Hidrólisis, oxidación, reducción, isomerización, despolimerización
Sales metálicas y compuestos de coordinación	Acetato cúprico, PdCl_2	Hidrogenación, oxidación de etileno, polimerización de alquenos
Catalizadores gaseosos	I_2 , NO	Descomposición de CH_3CHO , oxidación de SO_2

De todos los tipos de especies catalizadoras se prestará especial atención al primer tipo, especies ácidas y básicas.

La catálisis ácido-base fue uno de los primeros fenómenos catalíticos observados por investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brønsted, Euler, etc. La constatación de que un ácido aceleraba u orientaba ciertas reacciones químicas fue el inicio para una serie de investigaciones, que se tradujeron en una serie de numerosas aplicaciones industriales como la esterificación, la saponificación, la hidrólisis y la halogenación, entre otras.

En la catálisis ácido-base se agrupan todas las observaciones relacionadas con la presencia en el medio acuoso de algunas especies como iones H_3O^+ , OH^- , moléculas de ácido, etc.

Cuando la ecuación de velocidad de una reacción catalizada en disolución acuosa depende únicamente de las concentraciones de H_3O^+ o de OH^- , se dice que la reacción es un ejemplo de: catálisis ácida o básica específica. Sin embargo, si la ecuación de velocidad para la reacción catalizada en disolución acuosa depende no sólo de las concentraciones de H_3O^+ o de OH^- sino también de otras especies presentes en la disolución (por ejemplo disoluciones tampón) entonces se dice que la reacción es de catálisis ácido-base general.

De forma general, en el siguiente cuadro se muestran las expresiones generales para la constante de velocidad observada en cada tipo de catálisis, donde k_o representa la constante de velocidad para la reacción en ausencia de especies catalíticas.

Catálisis específica	Ácida	$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$
	Básica	$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$
Catálisis general	Ácida	$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \sum k_{\text{AH}} [\text{AH}]$
	Básica	$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \sum k_{\text{B}} [\text{B}]$

Se pueden distinguir cuatro tipos de catálisis ácido-base específica como se muestra en la Figura 2.6-1.

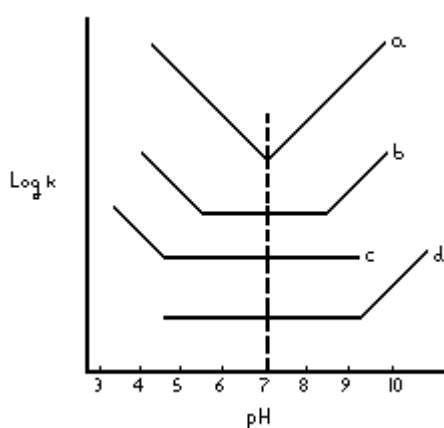


Figura 2.6-1: Dependencias típicas de las constantes de velocidad de reacciones catalizadas por ácidos o bases, en función de la concentración de protones.

- a) La reacción es catalizada tanto por el H_3O^+ como por OH^- , en este caso la reacción no catalizada no existe. Como ejemplos se pueden citar la hidrólisis de amidas, y la halogenación de cetonas.
- b) Caso general donde la reacción es catalizada tanto por H_3O^+ como por OH^- . La zona horizontal se corresponde a la reacción no catalizada o bien catalizada por el disolvente y que es independiente del pH. Un ejemplo de este caso es la mutarrotación de la glucosa.
- c) La reacción es catalizada únicamente por H_3O^+ . Ejemplo de este caso es la hidrólisis de alquil ortoacetatos.
- d) La reacción es catalizada únicamente por OH^- . Un ejemplo es la hidrólisis de la nitramida, NH_2NO_2 .

2.6.1 LEY DE CATÁLISIS DE BRÖNSTED

En general, en una reacción de catálisis ácido-base, la relación entre la estructura del catalizador y su actividad viene dada por la ley de catálisis de Brönsted.^{228,229,230}

Brönsted y Penderson²²⁸ en 1924, propusieron la primera relación cuantitativa entre constantes de equilibrio y de velocidad para la reacción de descomposición de la nitramida catalizada por bases, pudiendo establecer una relación entre las pseudoconstantes catalíticas y la basicidad del catalizador. Este hecho fue interpretado por los autores como consecuencia de la existencia de una transferencia protónica lenta de la nitramida a la base.

Estudios posteriores demostraron la validez de esta suposición. Las siguientes ecuaciones ilustran la ley de Brönsted para reacciones de catálisis ácido y base, respectivamente.

$$k_{\text{HA}} = G_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^{\alpha} \quad \Rightarrow \quad \log k_{\text{HA}} = \log G_{\text{HA}} - \alpha \text{p}K_{\text{HA}}$$

$$k_{\text{BH}} = G_{\text{BH}} \left(\frac{1}{K_{\text{BH}}} \right)^{\beta} \quad \Rightarrow \quad \log k_{\text{BH}} = \log G_{\text{BH}} - \beta \text{p}K_{\text{BH}}$$

²²⁸ J. N. Brönsted, K. Pedersen, Z. Physik. Chem., 108, 185 (1924).

²²⁹ J. N. Brönsted, Chem. Rev., 5(3), 231-338 (1928).

²³⁰ F. G. Bordwell, D. L. Huges, J. Org. Chem., 47, 3224 (1982).

En las ecuaciones anteriores: α , G_{HA} , β y G_B son parámetros que dependen de la naturaleza del sustrato, la clase de ácido o de base utilizada, el disolvente y la temperatura. Los valores de α y β varían entre 0 y +1.

Posteriormente, estas relaciones han sido modificadas debido a la introducción de una corrección estadística, que tiene en cuenta el número de protones ácidos equivalentes en la forma ácida del catalizador (p) y el número de posiciones básicas equivalentes (q) en su base conjugada.

$$\frac{k_{HA}}{p} = G_{HA} \left(\frac{q K_{HA}}{p} \right)^{\alpha} \Rightarrow \log \frac{k_{HA}}{p} = \log G_{HA} + \alpha \log \frac{q K_{HA}}{p}$$

$$\frac{k_{BH}}{q} = G_{BH} \left(\frac{p}{q K_{BH}} \right)^{\beta} \Rightarrow \log \frac{k_{BH}}{q} = \log G_{BH} + \beta \log \frac{p}{q K_{BH}}$$

En estas ecuaciones p y q representan el número de posiciones ácidas y básicas equivalentes en la molécula, respectivamente.

La representación del $\log k$ frente al pK , para una reacción de catálisis ácida y básica general, normalmente da lugar a una relación lineal entre el $\log k$ y el pK y, de la pendiente de dicha representación se obtienen los coeficientes de Brönsted (α o β)²³¹.

En general, se puede concluir que la ecuación de Brönsted permite describir la actividad catalítica de ácidos similares.²²⁸

La ley de catálisis de Brönsted es, efectivamente, una relación lineal de energía libre. La ecuación fundamental es aquella en la que el logaritmo de las constantes de equilibrio para la disociación del protón puede estar relacionada con el logaritmo de las constantes de velocidad para las reacciones que son catalizadas por ácidos o bases, en otras palabras, la variación de energía libre del equilibrio es proporcional a la energía libre de activación de la reacción.

Los parámetros α y β muestran la sensibilidad de las reacciones frente a la fuerza de ácidos o bases.

²³¹ R. P. Bell, "Acid-Base Catalysis", Oxford University Press, Oxford, 1941.

En las reacciones de catálisis ácido y base específicas, la pendiente en la representación $\log k$ frente al pK (i.e. el coeficiente de Brönsted) será lineal sólo hasta que la reacción se aproxima al límite del control por difusión, i.e. la velocidad del proceso aumentará sucesivamente hasta alcanzar el límite del control por difusión. Como norma general, las velocidades para las reacciones de catálisis ácido y base general no alcanzan el límite del control por difusión, y el coeficiente de Brönsted se aproxima al valor de $0,5 \pm 0,3$. Además, cuanto más lenta sea la reacción de catálisis mayor será el coeficiente de Brönsted.

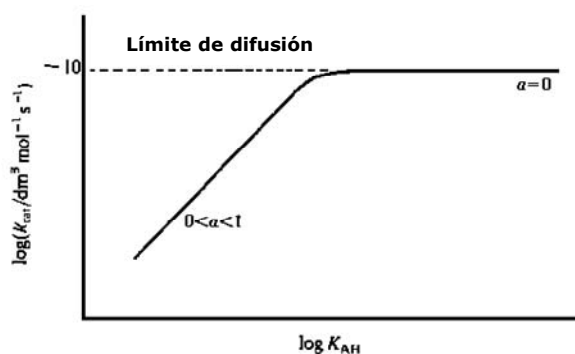


Figura 2.6.1-1: Representación de Brönsted para una reacción de catálisis ácida general cuando k_{cat} alcanza el límite del control por difusión.

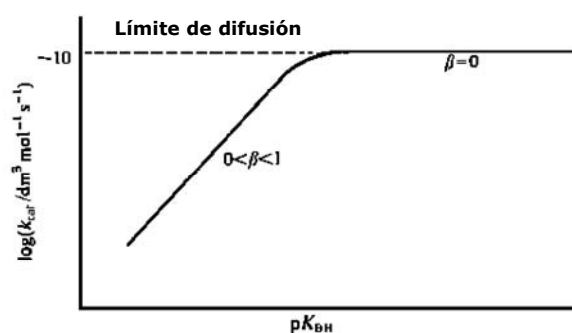


Figura 2.6.1-2: Representación de Brönsted para una reacción de catálisis básica general cuando k_{cat} alcanza el límite del control por difusión.

Si el valor de α está próximo a 1, entonces la reacción es catalizada por ácidos fuertes y en cualquier caso el efecto catalítico de ácidos débiles difícilmente se puede demostrar. Bajo estas condiciones de catálisis ácido general es difícil distinguir entre catálisis específica y general. Si el valor de α está próximo a 0,

entonces todos los ácidos presentes en la reacción ejercerán su actividad catalítica y, el disolvente que está presente en gran exceso actuará como un catalizador predominante. Consecuentemente, el papel de otros ácidos de nuevo será difícil de demostrar.

La interpretación del significado de los coeficientes α y β a veces presenta problemas. En numerosas reacciones los coeficientes de Brönsted son constantes durante 15 unidades de pK, aún cuando el cambio del valor del pK_a de los ácidos y bases cambie la posición del protón durante el proceso de transferencia protónica. La explicación a esta observación es que, en general en las reacciones orgánicas, un proceso puro de transferencia protónica rara vez es observado. Si el proceso de transferencia protónica está acoplado con otras reacciones, entonces es de esperar que las constantes de Brönsted no reflejen la localización del protón a lo largo de la coordenada de reacción. Bajo ciertas circunstancias estos valores incluso se pueden salir del rango 0-1.

En condiciones extremas las constantes de Brönsted no proporcionan ninguna información respecto a la localización del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción.²³²

²³² F. G. Bordwell, W. J. Boyle, J. Am. Chem. Soc., 94, 3907-3911 (1972); S. B. Hanna, C. Jermini, H. Loewenschuss, H. Zollinger, J. Am. Chem. Soc., 96(23), 7222-7228 (1974).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

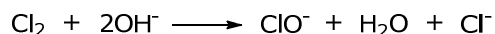
3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

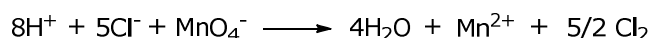
3.1.1 PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Disolución de hipoclorito sódico

La disolución de hipoclorito sódico se ha obtenido haciendo pasar una corriente de cloro a través de una disolución de NaOH 0,5 M, teniendo lugar la siguiente reacción al producirse la mezcla:



La corriente de cloro se ha generado haciendo gotear ácido clorhídrico, desde un embudo de presión compensada, sobre permanganato potásico que se encuentra en un balón de tres bocas donde tiene lugar la siguiente reacción:



El gas cloro resultante junto con restos de cloruro de hidrógeno se lava haciéndolo pasar en primer lugar por una disolución de permanganato potásico, donde los restos del cloruro de hidrógeno reaccionarán con la disolución de permanganato produciendo más cloro, y a continuación se hace pasar por agua destilada para lavarlo. Una vez lavado el gas se hace pasar a través de la disolución de NaOH.

En la Figura 3.1.1-1 se muestra el esquema del montaje utilizado para la obtención de hipoclorito sódico.

Para evitar su descomposición la disolución deberá guardarse a un pH > 11, en un frasco topacio y a baja temperatura. La concentración se determina espectrofotométricamente; la determinación se realiza preparando una disolución diluida de concentración adecuada para realizar las medidas espectrofotométricas, de acuerdo con la información bibliográfica el coeficiente de absortividad molar²³³, $\epsilon_{\lambda,r}$ a 292 nm tiene un valor de $350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Se realizan medidas de la absorbancia a dicha longitud de onda y, considerando que se cumple la ley de Lambert-Beer se puede calcular la concentración de la disolución de hipoclorito sódico obtenida.

$$A = \epsilon_{\lambda} b c$$

²³³ J. Carrel Morris, J. Phys. Chem., 79 (12), 3798 (1996).

Siendo A la absorbancia, b la longitud de la cubeta (1cm), ϵ_{λ} , el coeficiente de absorción molar a una longitud de onda determinada y, c la concentración de la disolución.

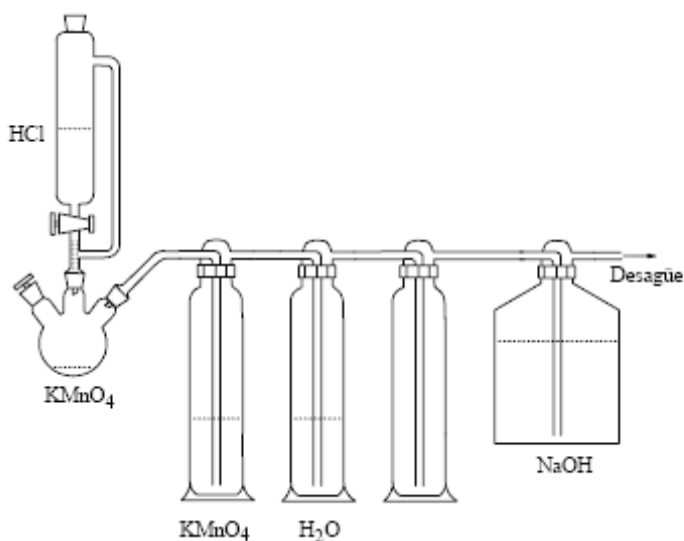


Figura 3.1.1-1: Esquema del montaje para la obtención de hipoclorito sódico.

Disolución de N-clorosuccinimida

La disolución de N-clorosuccinimida (NCS) se ha preparado diariamente a partir del reactivo comercial Merck que previamente se ha recrystalizado²³⁴. El reactivo comercial adquiere un ligero color amarillo y un fuerte olor a cloro cuando se almacena, pero es fácilmente recrystalizable en ácido acético. La NCS así obtenida es un sólido blanco, se debe guardar en la nevera y protegida de la humedad. Una vez recrystalizada se ha valorado iodométricamente²³⁵.

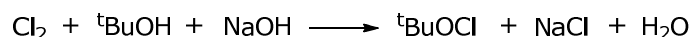
Una disolución stock de concentración 0,02 M se ha preparado a diario antes de su utilización, a partir esta disolución se han preparado las disoluciones diluidas.

²³⁴ Paquette Leo. A., Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2. 1205 (1995).

²³⁵ D. A. Skoog, D. M. West, Química Analítica, Ed. McGraw-Hill, 4 ed, (1989).

Disolución de tert-butilhipoclorito

El tert-butilhipoclorito²³⁶ (^tBuOCl) se ha obtenido de forma similar al hipoclorito sódico, la corriente de cloro que se genera se hace pasar por una disolución homogénea de NaOH, tert-butanol y agua.



En el matraz de reacción a medida que se va formando el ^tBuOCl se observa la separación de dos fases. Una vez terminada la reacción, se separan utilizando un embudo de decantación. El tert-butilhipoclorito se separa de la fase acuosa más densa, se extrae y se seca, guardándose en un frasco topacio para evitar la descomposición por acción de la luz y con tamices moleculares para que absorban el agua que pudiera haber quedado retenido.

La disolución de tert-butilhipoclorito se ha preparado a diario a partir del ^tBuOCl obtenido y utilizando como disolvente acetonitrilo.

Disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida

La N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida (NCNMPT) se ha obtenido a partir del producto comercial N-metil-p-toluensulfonamida al 98% (Aldrich) por reacción con hipoclorito sódico en medio básico.

Se disuelve una cantidad suficiente de N-metil-p-toluensulfonamida en una disolución de NaOH 0,5 M para obtener una disolución saturada. Posteriormente se adiciona un volumen de una disolución de hipoclorito sódico; se ha de adicionar tantos moles de hipoclorito sódico como moles de N-metil-p-toluensulfonamida se hayan disuelto.

Al adicionar el hipoclorito sódico se forma la NCNMPT que precipita en forma de un sólido blanco.

El producto así obtenido se filtra a vacío y se lava con agua muy fría (para asegurarnos que no se disuelve el precipitado formado), se seca y, se guarda en la nevera.

La NCNMPT es un sólido de color blanco. Su grado de pureza se determina yodométricamente²³⁵ valorándolo con una disolución de tiosulfato sódico 10⁻³ M en medio ácido, utilizando como indicador una disolución de almidón.

La disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida se ha preparado a diario a partir del sólido obtenido, utilizando como disolvente acetonitrilo.

²³⁶ H. M. Teeter, E. W. Bell, Org. Org. Synth., coll. 4 125, (1963).

Disolución de hidróxido sódico 2 M

Se ha preparado una disolución de concentración 2 M, por pesada directa del producto comercial Aldrich y, que se ha valorado previamente a su utilización con una disolución de hidrógeno ftalato potásico de concentración conocida, PROBUS, utilizando fenolftaleína como indicador.

Disolución de ácido perclórico 2 M

Se ha preparado una disolución de concentración 2 M a partir de ácido perclórico comercial Merck del 37 % en peso. Se ha valorado con una disolución de hidróxido sódico, de concentración conocida, utilizando fenolftaleína como indicador. Se ha utilizado para valorar las disoluciones de amina, utilizando azul de bromofenol como indicador y para preparar disoluciones acuosas de aminas a un pH determinado.

A partir de esta se ha preparado una disolución 0,2 M para realizar el estudio en medio ácido de las reacciones de la NCNMPT con distintos iones.

Disolución de ácido clorhídrico (1:10)

Se ha preparado una disolución de HCl 1:10 a partir del reactivo comercial Merck. Se ha utilizado para mantener el pH ácido en las valoraciones yodométricas.

Disolución de perclorato sódico 2 M

Se ha preparado una disolución de concentración 2 M por pesada directa del producto comercial Merck. Se ha utilizado para controlar la fuerza iónica del medio de reacción.

Disolución de bromuro sódico 2 M y 0,5 M

Se han preparado unas disoluciones de NaBr de concentración 2 M y 0,5 M por pesada directa del producto comercial Merck.

Disolución de cloruro sódico 2 M

Se han preparado una disolución de NaCl de concentración 2 M por pesada directa del producto comercial Merck.

Disolución de NaI 2 M y 0,5 M

Se han preparado por pesada directa del producto comercial Merck. Estas disoluciones son muy sensibles ya que se oxidan muy fácilmente por efecto del aire, de la luz o incluso por efecto del calor; por este motivo las disoluciones han de

estar totalmente transparentes, la aparición del color nos indica la formación de I_2 y por tanto su descomposición.

Se ha utilizado para las valoraciones yodométricas y para el estudio de la reacción del ion ioduro con NCNMPT.

Disoluciones indicadoras:

- **fenolftaleína:** Indicador ácido-base, el intervalo de pH es 8,0-10,0, el cambio de color es de incoloro a púrpura.

- **azul de bromofenol:** Indicador ácido-base, el intervalo de pH es 3,0-4,6, el cambio de color es de amarillo a azul.

- **almidón soluble:** Indicador específico óxido-reducción. En las valoraciones yodometricas forma un complejo con el yodo de color azul intenso. Se ha preparado una disolución de almidón al 1 % p/v en agua.

Los indicadores ácido-base se han utilizado en disolución aproximadamente del 1 % p/v en alcohol de 90°, utilizándose en cada ensayo 2 o 3 gotas.

Disolución de tert-butanol 0,5 M

Se ha preparado una disolución de t BuOH de concentración 0,5 M a partir del producto comercial Merck.

Disolución de N-metil-p-toluensulfonamida 0,1 M

Se ha preparado una disolución de N-metil-p-toluensulfonamida a partir del producto comercial al 98 % de la casa Aldrich.

Disolución de tiosulfato sódico 0,01 M

Se ha preparado por pesada directa del producto comercial Merck una disolución 0,01 M, y a partir de esta se ha preparado una disolución de concentración 10^{-3} M. Se ha utilizado en las valoraciones yodométricas.

Disolución de aminas y otros compuestos nitrogenados

Todas las disoluciones de aminas se han preparado por pesada a partir del producto comercial. En algunos estudios se ha preparado una disolución de amina con un valor de pH próximo al valor del pK_a de la amina, en esos casos ha sido necesario adicionar un volumen de ácido fuerte o base fuerte de concentración conocida dependiendo del valor inicial del pH de la disolución de amina. Mientras que en otros casos se ha preparado una disolución reguladora de la propia amina.

- Bencilamina: para todas las reacciones estudiadas se ha utilizado el producto comercial Aldrich.

Para el estudio cinético de formación de la N-clorobencilamina a partir de ClO^- y de NCS se ha preparado una disolución de amina por pesada del producto comercial. Para el estudio de la reacción de bencilamina con $^t\text{BuOCl}$ se ha preparado una disolución de amina de $\text{pH}=3-6$, garantizando de este modo que la amina se encuentra totalmente protonada en el medio de reacción, para ello ha sido necesario adicionar un volumen de HClO_4 de concentración conocida. Para el estudio con NCNMPT se ha preparado una disolución de amina con un valor de pH próximo al pK_a ($\text{pK}_a=9,37$), y dado que la bencilamina en disolución presenta un pH mayor que el pK_a , se ha adicionado el volumen necesario de una disolución valorada de HClO_4 , consiguiendo de este modo bajar el pH de la disolución.

- 4-Metilbencilamina: se ha preparado una disolución acuosa, por pesada del producto comercial Aldrich. Para su disolución se ha utilizado ácido perclórico valorado, adicionando una cantidad de ácido de forma que la amina se ha protonado totalmente.
- 2,2,2-trifluoroetilamina: para el estudio de la reacción de cloración de esta amina con NCS, $^t\text{BuOCl}$ y con NCNMPT se ha utilizado el clorhidrato de la 2,2,2-trifluoroetilamina del 98 % de riqueza de la casa Aldrich; se han preparado distintas disoluciones acuosas de amina manteniendo siempre la concentración total 0,5 M pero añadiendo distintas cantidades de NaOH para obtener en el medio diferentes porcentajes de amina libre. Estas disoluciones actúan como disoluciones reguladoras por lo que han permitido mantener el pH del medio constante, los cálculos referidos a su preparación se detallan en el apartado de disoluciones reguladoras.
- Metilamina: se ha preparado una disolución por pesada directa del clorhidrato de metilamina suministrado por la casa Aldrich.
- Glicina etil ester: se ha utilizado un producto comercial de la casa comercial Aldrich suministrado en forma de clorhidrato de glicina etil ester. Los experimentos se han realizado utilizando una disolución de la propia amina con un valor de pH próximo al $\text{pK}_a=7,75$; para preparar esta disolución se ha utilizado una disolución de NaOH previamente valorada.
- Glicina: se ha preparado una disolución de la amina comercial de la casa Aldrich, adicionando un volumen de una disolución de NaOH 2 M, para conseguir una disolución con un valor de pH próximo al pK_a de la glicina ($\text{pK}_a=9,68$).
- Glicilglicina: se ha preparado una disolución a partir del clorhidrato de glicilglicina suministrado por la casa Aldrich, adicionando un volumen de una

disolución de NaOH 2 M para conseguir una disolución con un valor de pH próximo al pK_a de la glicilglicina ($pK_a=8,25$).

- Morfolina: se ha preparado una disolución acuosa por pesada del producto comercial de la casa Sigma-Aldrich. Esta amina es una base débil que en disolución presenta un valor de pH por encima del pK_a ($pK_a=8,55$) y con el fin de obtener disoluciones que tuvieran un pH entorno al valor del pK_a , se ha adicionado el volumen necesario de una disolución valorada de $HClO_4$, consiguiendo de este modo bajar el pH de la disolución.
- Piperidina: se ha preparado una disolución a partir de la amina comercial (Sigma-Aldrich). Para conseguir que en esta disolución toda la amina se encuentre protonada se ha adicionado una cantidad de $HClO_4$ de concentración conocida para alcanzar un valor de pH por debajo de 6. ($pK_a=11,12$).
- Piperazina: para preparar esta disolución se ha utilizado el producto comercial clorhidrato de piperazina de la casa Aldrich. Se ha añadido un volumen de una disolución de NaOH 2 M, para obtener una disolución de esta amina a un valor de pH próximo al $pK_{a1}=9,71$.
- Dimetilamina: se ha preparado una disolución acuosa por pesada directa del clorhidrato de dimetilamina de la casa comercial Aldrich.

Disoluciones reguladoras

Se han preparado distintas disoluciones reguladoras para controlar el pH del medio de reacción. Estas disoluciones están formadas por un par ácido/base conjugado que se encuentran en equilibrio.

Estas disoluciones se pueden preparar a partir de ambas especies por pesada directa del producto comercial para obtener las concentraciones deseadas de HA y A^- ; también se pueden preparar haciendo reaccionar un ácido débil con una base fuerte o una base débil con un ácido fuerte. En los casos en los que ha sido necesario utilizar una base fuerte se ha utilizado una disolución de NaOH 2 M y en aquellos en los se ha necesitado un ácido fuerte, se ha utilizado una disolución de $HClO_4$ de concentración 2 M. Los productos comerciales de partida para cada una de las disoluciones reguladoras han sido de la comercial Aldrich.

El equilibrio de disociación de un ácido débil (HA) con su base conjugada (A^-) puede escribirse de forma general para un ácido monoprótico como:



Considerando la expresión para la constante de acidez K_a se obtiene la ecuación de Henderson-Hasselbalch que nos permite calcular el pH de una disolución reguladora.

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

A partir de esta expresión y realizando un balance de materia se puede calcular las concentraciones de cada una de las especies conocido el valor del pH de la disolución y la concentración total del tampón:

$$\left. \begin{array}{l} [HA]_T = [HA] + [A^-] \\ [HA] = f_{HA} [HA]_T \\ [A^-] = f_{A^-} [HA]_T \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 = f_{HA} + f_{A^-} \\ \longrightarrow \end{array} pH = pK_a + \log \frac{f_{A^-}}{1 - f_{A^-}}$$

Siendo f_{HA} la fracción de ácido y f_{A^-} la fracción de base libre.

Estas expresiones se podrían utilizar para realizar los cálculos referidos a la preparación de cualquier disolución reguladora de amina; en esos casos el equilibrio que se tendría que considerar, por ejemplo para una amina primaria, sería de la forma:



Y las expresiones en este caso serían:

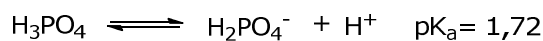
$$pH = pK_a + \log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{f_{RNH_2}}{1 - f_{RNH_2}}$$

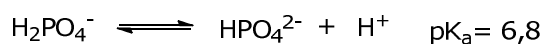
siendo f_{RNH_2} la fracción de amina libre.

Las distintas disoluciones reguladoras que se han utilizado han sido:

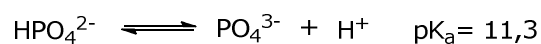
- $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$:



- $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$:



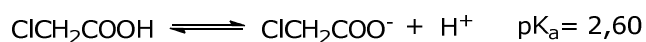
- $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$:



- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$:



- $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$:



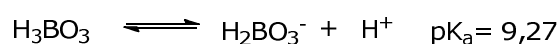
- $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$:



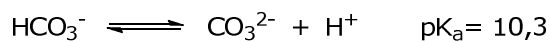
- $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COO}^-$:



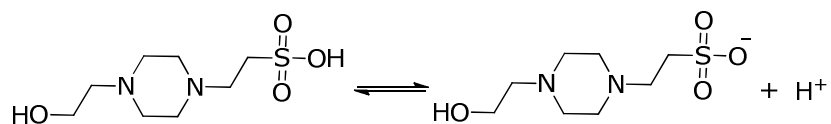
- $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$:



- $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:



- $\text{HEPES}/\text{HEPES}^-$:

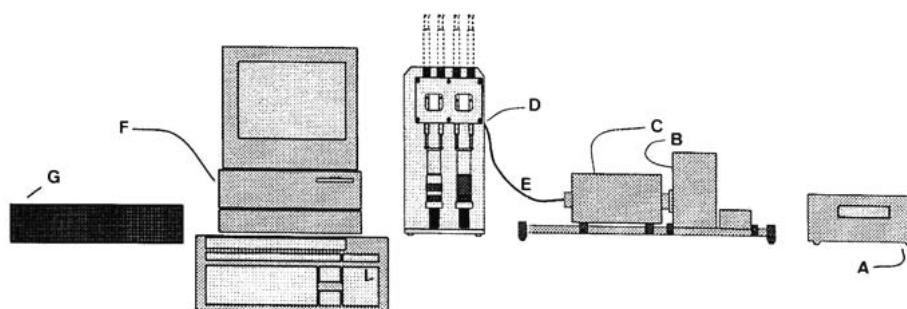


3.1.2 INSTRUMENTAL UTILIZADO

El seguimiento de todas las reacciones que han sido objeto de estudio se ha realizado mediante un método espectrofotométrico. El instrumental utilizado en el desarrollo de los experimentos ha sido el que se describe a continuación:

Espectrofotómetro de flujo detenido secuencial modelo DX.17MV (Stopped-flow)

Para el seguimiento de las reacciones muy rápidas, se realizan medidas de absorbancia a distintos tiempos, a una longitud de onda determinada.



El espectrofotómetro se compone básicamente de las siguientes partes:

A) Fuente de energía y de ignición de la lámpara.

B) Una lámpara de arco de xenón de 150 W modelo 04-112 de la casa Applied Photophysics.

C) Un monocromador modelo 05-109 de la casa Applied Photophysics.

D) Una unidad de inyección de muestras. En esta unidad hay cuatro jeringas que permiten introducir las disoluciones en un baño termostatzado sin que se mezclen entre sí. Se han utilizado sólo dos jeringas: en una se introduce el agente clorante y en la otra los demás reactivos. El aparato permite realizar dos tipos de mezclado según se requiera:

- mezclado simétrico: el aparato inyecta volúmenes iguales de las dos jeringas en la celda donde se produce la reacción; en ese caso las concentraciones que resultan en la mezcla reaccionante resultan ser la mitad de las concentraciones inyectadas.

- mezclado asimétrico: en este caso la relación de volúmenes de las dos jeringas es 1:25.

Esto debe tenerse en cuenta al preparar las disoluciones que se colocan en las jeringas, para así obtener las concentraciones deseadas en la mezcla reaccionante. Una vez que las disoluciones han alcanzado la temperatura adecuada (después de 10 minutos de su introducción) son empujadas a una celda donde se produce el mezclado rápidamente y a donde llega la radiación transportada a través de la fibra óptica. Para mover los émbolos de las disoluciones se emplea aire comprimido procedente de una bala de aire. El termostato empleado, Selecta Frigiterm S-382, garantiza una constancia en la temperatura de $\pm 0,1$ °C.

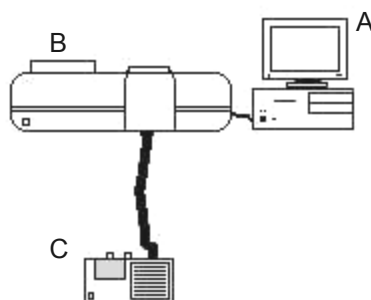
E) Una unión de fibra óptica que transporta la radiación que sale del monocromador hasta la unidad de inyección de muestras.

F) Una estación de trabajo, compuesta por dos tubos fotomultiplicadores que detectan la radiación que atraviesa la mezcla de reacción y transforman esta señal óptica en una señal eléctrica analógica. Aquí es filtrada la señal procedente de los tubos fotomultiplicadores e introducida en un ordenador mediante un convertidor analógico-digital. El ordenador está provisto de un programa que permite analizar los datos obtenidos. Además, el funcionamiento de todo el sistema se controla también mediante el ordenador.

G) Impresora.

Espectrofotómetros UV-Vis de doble haz

Para el seguimiento de las reacciones lentas y para la obtención de los distintos espectros de las especies reaccionantes y de los productos de reacción, se utilizaron espectrofotómetros UV-Vis de doble haz KONTRON UVIKON 930 y VARIAN CARY 1Bio, provistos de un sistema de termostatización de cubetas por flujo de agua.



Estos se componen principalmente de:

A) Espectrofotómetro.

B) Ordenador (este puede estar integrado o no)

C) Sistema de termostatación.

Las cubetas utilizadas en todos los casos fueron de cuarzo con 1 cm de paso de luz y una capacidad de 3 cm³. Durante la realización de los espectros, las cubetas se mantuvieron cerradas para evitar la posible evaporación de reactivos.

pH-metro PHM 82 STANDARD

Las medidas de pH se han realizado con un pH-metro PHM 82 STANDARD, de la casa Radiometer Compenhagen, provisto de un electrodo combinado GK2401C, termostatizado a 25 °C. El pH-metro se calibra utilizando disoluciones estándar suministradas por la casa Crison de pH 4,01, 7,02 y 9,21.

Bureta de émbolo modelo TITRONIC 96

Para la realización de las valoraciones yodométricas se ha utilizado una bureta de émbolo modelo TITRONIC 96 provista de:

- Un cilindro de vidrio de precisión, de borosilicato DURAN.
- Un sistema a motor que mueve el pistón.
- Dos válvulas de retención de Polipropileno GK 30.
- Dos tubos flexibles con protección contra los rayos ultravioleta.
- Un dosificador manual y un agitador magnético.

Este sistema garantiza una gran exactitud en los resultados que se obtienen ya que permite adicionar volúmenes muy pequeños, posee un poder de resolución de 0,01 ml. La precisión en las medidas posee una incertidumbre con un nivel de confianza del 95 %.

3.1.3 TRATAMIENTO DE DATOS

El método espectrofotométrico utilizado para el estudio de las reacciones permite obtener tablas de valores absorbancia-tiempo para cada experimento. A partir de estos datos bien directamente o transformándolos en datos concentración-tiempo, teniendo en cuenta la relación absorbancia-concentración a través de la ecuación de Lambert-Beer, se pueden calcular las constantes cinéticas de los procesos de reacción estudiados.

A partir de los datos experimentales se pretende obtener información sobre el comportamiento cinético de la reacción, información que permita determinar los órdenes de reacción con respecto a las distintas concentraciones y

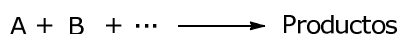
las constantes de velocidad, lo cual permite establecer la ecuación de velocidad del proceso. Además, se puede determinar la dependencia de las constantes de velocidad con otras variables experimentales, tales como temperatura, fuerza iónica o composición del disolvente... Otro aspecto importante es el tratamiento estadístico de los datos experimentales que permite determinar el error con que se va a conocer las constantes de velocidad.

Ecuación integrada

Todas las experiencias cinéticas se han realizado bajo condiciones de aislamiento; consistente en realizar experiencias en las que sólo una variable experimental se modifica durante la realización de un experimento y manteniéndose prácticamente constante todas las demás variables a lo largo de dicho experimento. Se han estudiado diversas reacciones utilizando como agentes clorantes: NaOCl, NCS, ^tBuOCl y NCNMPT, siendo en todos los casos estos reactivos los que van a ser la especie limitante en los experimentos realizados.

La información previa disponible así como los experimentos de prueba realizados indican que estas reacciones, en las que intervienen estos agentes clorantes u oxidantes, son de orden uno con respecto a las concentraciones de estas especies, por lo que a continuación se va a indicar el procedimiento que se va a utilizar para comprobar si efectivamente estas reacciones son de pseudo-orden uno y calcular la pseudo-constante de velocidad.

Para una reacción general:



La expresión para la ecuación de velocidad general será:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots$$

Si el reactivo A es el reactivo limitante y, todas las demás condiciones experimentales (T, fuerza iónica, [B],...) son constantes durante la realización del experimento, la ecuación de velocidad se simplifica:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_{\text{obs}}[A]^a$$

En donde:

$$k_{\text{obs}} = k[B]^b \dots$$

Si la reacción es de orden uno con respecto a la concentración del reactivo A, la ecuación de velocidad integrada será de la forma:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_o} = -k_{obs} t$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre la absorbancia y la concentración, suponiendo que se cumple la ecuación de Lambert-Beer, la ecuación integrada de orden uno, expresada en función de las absorbancias es la siguiente.

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_o - A_{\infty}) - k_{obs} t$$

Donde k_{obs} es la constante de pseudo-primer orden de la reacción, A_o y A_{∞} son las absorbancias de la mezcla reaccionante en el instante inicial y cuando la reacción ha finalizado respectivamente y, A_t es la absorbancia en un instante t .

Esta ecuación puede escribirse también de forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_o - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{obs} t}$$

Los datos absorbancia-tiempo van a ser utilizados para comprobar si se ajustan a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma logarítmica o en forma exponencial.

Al realizar las experiencias cinéticas se ha comprobado que la variación de la absorbancia en el transcurso de la reacción se ajusta a la expresión integrada de pseudo-primer orden.

Para realizar los ajustes se ha seleccionado un tiempo de reacción aproximadamente igual a 5 vidas medias de la reacción (96,9 %); una vez seleccionado el intervalo del tiempo de reacción, el ajuste de los datos se ha realizado automáticamente mediante el software del ordenador incluido en el espectrofotómetro de flujo detenido; este programa permite obtener las desviaciones de cada valor experimental con respecto al valor calculado y, permite comprobar si existe o no tendencia en estas desviaciones confirmando de este modo la validez de los ajustes. En el caso de las reacciones más lentas, estudiadas con un espectrofotómetro tradicional, los datos absorbancia-tiempo se analizan utilizando una hoja de cálculo (Grafit 5.0).

Los valores de las constantes de velocidad obtenidas, en todos los casos, son el promedio de varias experiencias cinéticas (7-14). Para obtener estos promedios, y las desviaciones estándar de los mismos, se ha empleado la hoja de

cálculo de Microsoft Excel; se han obtenido unos errores inferiores al 3 %. En caso de obtener valores con desviaciones superiores al 3 % con respecto a la media, se desechaban todos los resultados y se han realizado de nuevo los experimentos.

Tratamiento estadístico de datos

El propósito fundamental al realizar una experiencia, por lo general, es obtener resultados numéricos, datos, para luego sistematizar estas observaciones. El tratamiento matemático de datos tiene como objeto obtener unos resultados que den el valor más probable de la información buscada, así como la incertidumbre que la acompaña.

La precisión y la exactitud reflejan la confiabilidad de una medida. La precisión describe la reproducibilidad de los resultados experimentales y, la exactitud describe si el resultado experimental es correcto, es un término relativo.

La precisión de una medida se determina fácilmente repitiendo los experimentos en las mismas condiciones pues, nos indica la concordancia entre las medidas que han sido realizadas de la misma forma. No puede decirse lo mismo para la exactitud ya que supone una comparación con un valor verdadero o aceptado como tal²³⁷ Por este motivo, todo dato numérico obtenido a partir de medidas experimentales debe ir acompañado de su error o incertidumbre²³⁸.

Cuando se mide una magnitud varias veces no se obtiene siempre el mismo valor debido a la incertidumbre inherente a todo experimento. El valor que se acepta para la magnitud es el valor medio de todos los resultados obtenidos, que responde a la siguiente expresión:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Donde \bar{x} es el valor medio, x_i es el valor obtenido en la medida i y n es el número de medidas realizadas.

La dispersión de los resultados experimentales, es decir, el grado en que se desvían del valor medio, se puede expresar haciendo uso de la desviación estándar (s) y de la varianza (s^2). La varianza es el cuadrado de la desviación estándar.

²³⁷ R. S. Trerptow, J. Chem. Ed, 75, No. 8, (1998).

²³⁸ A. Finlay, "Practical Physical Chemistry", Recised and edites J. A. Kitchener, 8ª Ed. Longman (1960).

En este trabajo se describirá la precisión de las medidas en términos de desviación estándar en lugar de utilizar la varianza ya que la desviación estándar posee las mismas unidades que la propia medida. En los casos en los que el número de medidas no es grande, la desviación estándar responde a la siguiente expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Se dice entonces que la magnitud x vale:

$$x = \bar{x} \pm s$$

Esto significa que el verdadero valor de x tiene una probabilidad del 68,3 % de encontrarse entre $(x-s)$ y $(x+s)$ y, se dice que s es el límite de error.

Si la desviación es pequeña comparada con la magnitud de la cantidad medida, decimos que la medida es precisa.

Otra forma de determinar la dispersión de los resultados es empleando la desviación media, a , que viene dada por:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

Si el número de medidas no es muy grande no existe diferencia apreciable entre s y a , por lo que pueden emplearse s o a indistintamente para expresar los límites de error. En este trabajo los límites de error en las constantes de velocidad se han expresado mediante s .

Cuando el resultado final se obtiene a partir de un cálculo en el que intervienen varias magnitudes, interesa saber en qué medida afectan los límites de error de esas magnitudes al resultado final. Este problema se conoce como propagación de los índices de dispersión o simplemente combinación de errores. Las expresiones que se emplean para abordar este problema derivan de la teoría estadística²³⁹.

²³⁹ J. Andraos, J.Chem. Ed., 73, 150, (1996).

Sea $\pm \Delta U$ el error asociado a una magnitud U tal que $U = F(X;Y;\dots)$ siendo $\pm \Delta X$ y $\pm \Delta Y$ los errores de las magnitudes X e Y respectivamente. Entonces la expresión general que nos da el valor de $\pm \Delta U$ es la siguiente:

$$\Delta U = \sqrt{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)^2 (\Delta X)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)^2 (\Delta Y)^2 + \dots\right]}$$

A partir de esta expresión general se obtienen las expresiones particulares, de las que destacamos a continuación las empleadas en este trabajo.

Tipo de cálculo	Ejemplo*	Desviación estándar de U
Sumas y diferencias	$U = X+Y$ $U = X-Y$	$s_U = \sqrt{s_X^2 + s_Y^2}$
Productos y cocientes	$U = X/Y$ $U = X \cdot Y$	$s_U = U \sqrt{\left(\frac{s_X}{X}\right)^2 + \left(\frac{s_Y}{Y}\right)^2}$
Logaritmos neperianos	$U = \ln X$	$s_U = \frac{s_X}{X}$
Logaritmos decimales	$U = \log X$	$s_U = 0,4343 \frac{s_X}{X}$
Exponenciales	$U = X^n$	$s_U = U \cdot n \cdot \frac{s_X}{X}$

* X e Y son las variables experimentales cuyas desviaciones estándar son s_X y s_Y .

Ajuste de regresión lineal

Sean dos variables (x,y) determinadas experimentalmente, que se relacionan entre sí a través de una función lineal del tipo:

$$f(x, y) = \alpha + \beta g(x, y)$$

Donde α y β son parámetros de la función lineal $f(x,y)$, representan la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente.

El método de ajuste por mínimos cuadrados permite obtener los valores óptimos de estos parámetros, α y β , que mejor ajusten la función a un conjunto de datos experimentales que presentan una dependencia lineal de acuerdo con la ecuación anterior.

El criterio utilizado consiste en minimizar la suma de los cuadrados de las desviaciones de cada pareja de valores experimentales (x,y) con respecto a la línea recta, que se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$Q = \sum_{i=1}^n w_i \left[f(x_i, y_i) - \alpha - \beta g(x_i, y_i) \right]^2$$

donde w_i es un factor de ponderación introducido en aquellos casos en los que la varianza de los datos muestran una tendencia significativa al crecimiento o al decrecimiento. En el caso de estos datos, el factor de ponderación toma el valor de la unidad, lo que equivale a decir que es posible utilizar el método de mínimos cuadrados ordinarios, MCO²⁴⁰. Por lo tanto el problema se reduce a encontrar los valores de α y β tales que:

$$\frac{\partial Q}{\partial \alpha} = \frac{\partial Q}{\partial \beta} = 0$$

Resolviendo el correspondiente sistema de ecuaciones se obtienen las siguientes expresiones:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \sum_{i=1}^n f(x_i, y_i) - n \sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i) g(x_i, y_i))}{\left(\sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \right)^2 - n \sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i))^2}$$

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i) g(x_i, y_i)) - n \sum_{i=1}^n f(x_i, y_i) \sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i))^2}{\left(\sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \right)^2 - n \sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i))^2}$$

El error asociado a cada parámetro se puede calcular a partir de las expresiones:

²⁴⁰ N. R. Draper, H. Smith, "Applied Regression Analysis", Wiley, NY, 3rd Ed. (1998).

$$\Delta a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i) - a g(x_i, y_i) - \beta)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) - \sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i) - \overline{g(x, y)})^2}}$$

$$\Delta \beta = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i) - a g(x_i, y_i) - \beta)^2}{n-2} \right) \left(\frac{1}{n} + \frac{(\overline{g(x, y)})^2}{\sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i) - \overline{g(x, y)})^2} \right)}$$

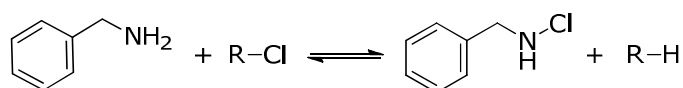
Además de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen, es interesante obtener algún parámetro que represente la bondad del ajuste, esto permite comparar los resultados de diferentes ajustes; este factor se denomina coeficiente de correlación lineal, r . La expresión de r es:

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i) g(x_i, y_i)) - \sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \sum_{i=1}^n f(x_i, y_i)}{\sqrt{\left(n \sum_{i=1}^n (g(x_i, y_i))^2 - \left(\sum_{i=1}^n g(x_i, y_i) \right)^2 \right) \times \left(n \sum_{i=1}^n (f(x_i, y_i))^2 - \left(\sum_{i=1}^n f(x_i, y_i) \right)^2 \right)}}$$

El valor de r está acotado entre 0 y 1, siendo tanto mejor el ajuste cuanto más cercano sea a la unidad.

3.2 REACCIONES DE FORMACIÓN DE N-CLOROBENCILAMINA CON DIFERENTES AGENTES CLORANTES

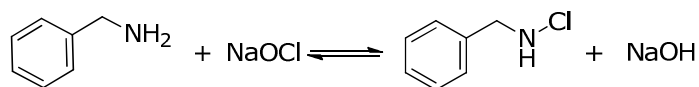
Los compuestos nitrogenados forman N-cloroderivados al reaccionar con una gran variedad de agentes halogenantes. En este apartado se analizarán las reacciones de cloración de bencilamina con diferentes agentes clorantes: hipoclorito sódico, N-clorosuccinimida, tert-butilhipoclorito y N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida. Todas estas reacciones tienen como resultado la formación de N-clorobencilamina.



La bencilamina es un líquido de incoloro a amarillo, miscible en agua. Es una amina primaria moderadamente básica. Reacciona con ácidos y oxidantes fuertes. Se descompone al arder produciendo humos tóxicos. Es nociva por inhalación del vapor y por ingestión.

3.2.1. REACCIÓN DE CLORACIÓN CON HIPOCLORITO

La primera reacción que es objeto de estudio es la reacción de bencilamina con hipoclorito sódico:



Los objetivos de este estudio han sido:

- estudiar la influencia que ejercen las condiciones experimentales sobre la velocidad de reacción,
- obtener la ecuación de velocidad experimental,
- determinar los parámetros de activación,
- proponer un mecanismo de reacción consistente con los resultados experimentales y,
- estimar la estabilidad de las N-clorobencilaminas formadas.

Reactivos

Para realizar este estudio se han preparado diversas disoluciones siguiendo las directrices indicadas en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de hipoclorito sódico: a partir de una disolución madre se preparan disoluciones diluidas que se utilizan en las experiencias cinéticas y su concentración se comprueba diariamente mediante espectrofotometría UV, midiendo la absorbancia a 292 nm que es la longitud de onda del máximo de absorción del hipoclorito ($\epsilon=350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- Disolución de bencilamina 0,2 M: se prepara por pesada a partir del producto comercial Aldrich. Debido a que esta amina es muy volátil ha sido necesario valorar esta disolución, utilizando para ello azul de bromofenol como indicador y una disolución de ácido perclórico como disolución patrón, previamente valorada.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.
- Disoluciones reguladoras: para controlar el pH del medio se han empleado distintas disoluciones reguladoras de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ y de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$.
- Disolución de 4-metilbencilamina 0,02 M: se ha preparado por pesada a partir del producto comercial Aldrich. Para su disolución ha sido necesario utilizar ácido perclórico valorado. Ha sido necesario adicionar una cantidad de ácido de forma que la amina se ha protonado totalmente; se ha preparado una disolución de amina de concentración 0,02 M.
- Disolución de tiosulfato de sodio 10^{-3} M : se ha utilizado para la valoración yodométrica de la N-clorobencilamina.
- Disolución de yoduro sódico 0,5 M: ha sido utilizada para la valoración yodométrica de la N-clorobencilamina.
- Disolución de ácido clorhídrico (1:10): se ha utilizado para mantener el medio ácido durante la valoración yodométrica.
- Disolución de almidón soluble: indicador utilizado en la valoración yodométrica.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1:

- Espectrofotómetro de flujo detenido. Se ha utilizado con un mezclado simétrico para realizar el seguimiento de la reacción.
- Termostato.
- pH-metro.

- Espectrofotómetro UV-Vis. Se ha utilizado para realizar los estudios previos y las comprobaciones de la concentración de las disoluciones de hipoclorito.
- Bureta de émbolo.

Estudios previos

Con el fin de poner a punto el método de seguimiento de la reacción, se han realizado estudios espectrofotométrico previos de los reactivos y sistema de reacción en las mismas condiciones que luego se han utilizado en los estudios cinéticos.

En la Figura, 3.2.1-1, se muestran los espectros de los reactivos y de la mezcla de reacción realizados entre 200 y 400 nm. Se puede observar que la banda de absorción del hipoclorito presenta un máximo de absorbancia a 292 nm y, que ésta desaparece al formarse la N-clorobencilamina, observándose a su vez un cambio significativo en la absorbancia a otras longitudes de onda que pueden ser utilizadas también para el seguimiento de la reacción.

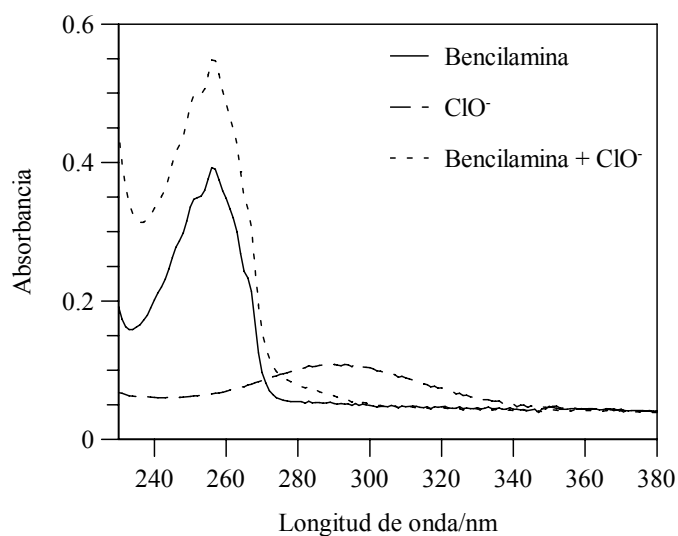


Figura 3.2.1-1: Espectro de absorción UV-VIS. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{ClO}^-]=2\times 10^{-4}\text{ M}$ $[\text{Bencilamina}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$.

Se han realizado espectros de las disoluciones reguladoras y, del NaClO_4 comprobándose que en el intervalo de 200 a 400 nm no presentan una absorción significativa.

El estudio cinético de la reacción puede realizarse siguiendo la desaparición del hipoclorito a 292 nm o bien siguiendo la formación de la N-clorobencilamina a 240 nm; en este estudio se ha realizado el seguimiento de la reacción en medio ácido a 240 nm y en medio básico a 292 nm.

Preparación de las mezclas de reacción

El espectrofotómetro de flujo detenido consta de dos jeringuillas que permiten introducir las disoluciones en un baño termostatizado sin que se mezclen entre sí. Una jeringuilla ha de contener el agente clorante, en este caso la disolución de hipoclorito. La otra jeringuilla ha de contener la disolución de bencilamina, la disolución reguladora y la disolución de NaClO_4 . Mediante un dispositivo de aire comprimido se accionan ambas jeringuillas y se introduce en la cubeta de reacción volúmenes iguales de las disoluciones de las dos jeringuillas; de esta forma, se consigue que en la mezcla de reacción la concentración de los reactivos sea la mitad de las concentraciones de partida.

Todos los estudios se han realizado bajo condiciones de aislamiento, utilizando la bencilamina como reactivo en exceso con respecto al agente clorante. La concentración de amina ha sido al menos 10 veces superior a la concentración de hipoclorito sódico, en todos los casos, lo que ha permitido que su concentración permaneciera prácticamente constante en el transcurso de la reacción.

Ecuación de velocidad

Considerando los estudios bibliográficos para las reacciones de transferencia de halógenos en disolución acuosa, la ecuación cinética es función de las especies implicadas en la reacción. De modo general podría responder a una expresión del tipo:

$$v = - \frac{d[\text{Hipoclorito}]}{dt} = \frac{d[\text{N-clorobencilamina}]}{dt} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{Hipoclorito}]^b [\text{H}^+]^c$$

Teniendo en cuenta que la concentración de bencilamina se mantiene prácticamente constante, y en exceso respecto a la concentración de hipoclorito, se podría incluir la concentración de amina en la constante de velocidad (k_{obs}). Por otra parte, el término $[\text{H}^+]$ también podría incluirse en k_{obs} ya que en las experiencias realizadas se han utilizado disoluciones reguladoras que han permitido mantener el pH constante durante la reacción. Considerando esto, la ecuación anterior para la velocidad de reacción se podría escribir de la forma:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{Hipoclorito}]^b$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{H}^+]^c$$

Orden de reacción con respecto al hipoclorito

Los estudios que se han realizado sobre los procesos de cloración de aminas primarias con hipoclorito indican que la reacción es de orden uno con respecto al agente clorante. Si se comprueba el ajuste de los datos experimentales, concentración-tiempo, a la ecuación integrada de pseudo-orden uno se confirmaría este orden de reacción.

Teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer que relaciona la absorbancia y la concentración, se pueden expresar las concentraciones en función de la absorbancia y, la ecuación integrada de orden uno queda de la forma:

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

donde A_0 es la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t y, A_∞ es la absorbancia cuando se completa la reacción.

La representación de $\ln(A_t - A_\infty)$ frente al tiempo t , Figura 3.2.1-2, permite comprobar que efectivamente la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de hipoclorito, dado que se obtiene una línea recta, a partir de cuya pendiente se calcula la constante de velocidad experimental (k_{obs}).

En algunos casos la determinación de la absorbancia a tiempo infinito resulta difícil de evaluar, pero el software incluido en los programas de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido permite ajustar los datos de absorbancia-tiempo, Figura 3.2.1-3, a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

El ajuste de los datos experimentales a esta ecuación permite determinar el valor de k_{obs} , A_∞ y $\Delta A = (A_0 - A_\infty)$.

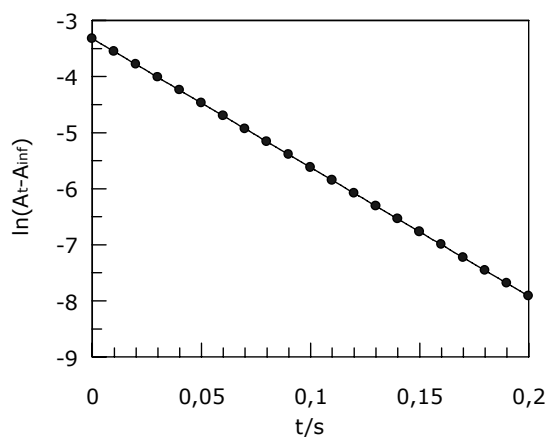


Figura 3.2.1-2: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno con respecto al NaClO. $\lambda=240$ nm, $I=0,5$ M, $T=25$ °C, $[\text{ClO}^-]=10^{-4}$ M, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M. ($A_\infty=A_{\text{inf}}$)

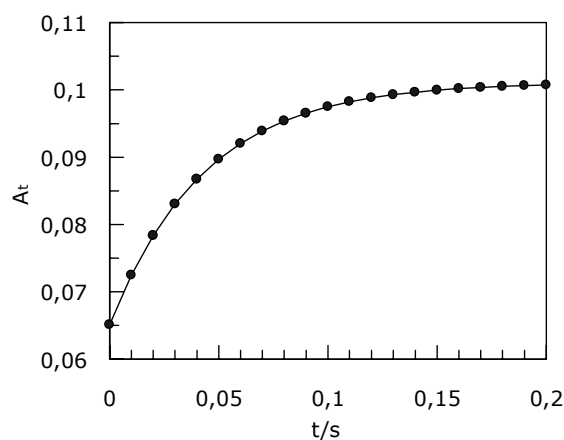


Figura 3.2.1-3: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación exponencial de orden uno con respecto al NaClO. $\lambda=240$ nm, $I=0,5$ M, $T=25$ °C, $[\text{ClO}^-]=10^{-4}$ M, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M.

En este trabajo los datos absorbancia-tiempo se ajustarán utilizando la ecuación integrada de orden uno en su forma exponencial, procurando en todos los casos que los datos experimentales cubran por lo menos cinco tiempos de vida media (porcentaje de reacción estudiado > 96,9 %).

Orden de reacción respecto a la bencilamina

Se ha estudiado la influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad, en medio básico. Para ello, se han realizado repetidas experiencias en las que lo único que se variaba era la concentración de bencilamina en exceso, manteniendo constante la concentración de hipoclorito, la temperatura y la concentración de OH^- . Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.1-1, donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de bencilamina.

Tabla 3.2.1-1: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=292\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=2\times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{OH}^-]=0,2\text{ M}$.

[Bencilamina]/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,0020	$0,377 \pm 0,008$	188 ± 4
0,0065	$1,20 \pm 0,01$	185 ± 1
0,0110	$2,11 \pm 0,04$	192 ± 4
0,0155	$2,87 \pm 0,02$	185 ± 1
0,020	$3,72 \pm 0,08$	186 ± 4

De acuerdo con la expresión para la constante de velocidad:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{H}^+]^c$$

Como el pH ha permanecido constante:

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Bencilamina}]^a$$

$$k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^c$$

$$\log k_{\text{obs}} = \log k_{2\text{nd}} + a \log [\text{Bencilamina}]$$

La Figura 3.2.1-4, permite comprobar la relación lineal existente entre k_{obs} y la concentración de bencilamina, lo que nos indica que el orden de reacción respecto a la concentración de bencilamina es uno, $a=1$. El ajuste por mínimos cuadrados permite determinar el valor de $k_{2\text{nd}}$ a partir del valor de la pendiente.

La línea incluida en la Figura 3.2.1-4 es el resultado del ajuste realizado por regresión lineal, obteniéndose un valor de la ordenada en el origen compatible con cero $(1 \pm 3) \times 10^{-2}$, y un valor de la pendiente de (186 ± 2) , siendo el coeficiente de regresión $r = 0,9997$.

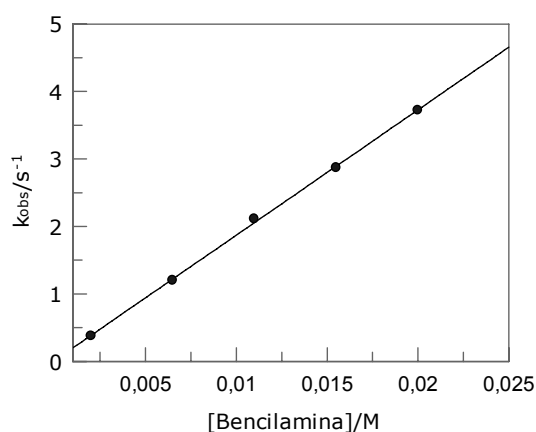


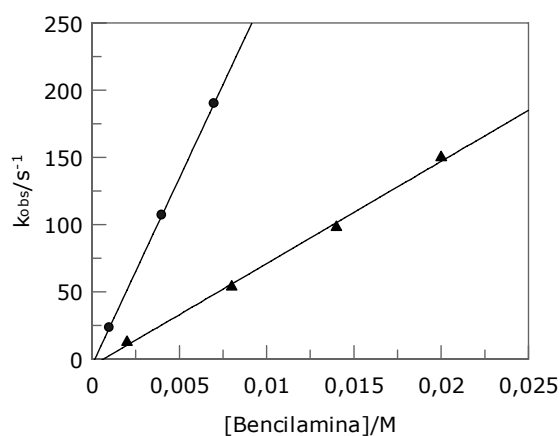
Figura 3.2.1-4: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=292\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=2 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{OH}^-]=0,2\text{ M}$.

Esta serie de experiencias en las que se estudia la influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad, se han realizado a otros valores de pH, utilizando un tampón de fosfato ácido ($\text{pH}=6,0$) y un tampón de fosfato básico ($\text{pH}=11,4$), variando sólo la concentración de amina en exceso y observándose, en cada uno de los casos, el mismo resultado que en las experiencias anteriores. Los resultados que se han obtenido se muestran en la Tabla 3.2.1-2.

Se puede observar que la constante de velocidad aumenta con la concentración de bencilamina. La representación de los valores de la constante de velocidad obtenidos frente a la concentración de bencilamina permite comprobar una dependencia lineal, lo cual pone de manifiesto que en estas condiciones de pH la reacción es de orden 1 respecto a la concentración de bencilamina, Figura 3.2.1-5.

Tabla 3.2.1-2: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. T=25 °C, I=0,5 M, [Disol. Reguladora]_T=0,1 M.

Disolución Reguladora	[ClO ⁻]/M	pH	[Bencil.]/M	k _{obs} /s ⁻¹	k _{2nd} /10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹
H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ λ=240 nm	1 × 10 ⁻⁴	5,93	0,001	23,3 ± 0,5	23,3 ± 0,5
		6,02	0,004	107 ± 3	26,7 ± 0,7
		6,07	0,007	190 ± 4	27,1 ± 0,6
HPO₄²⁻/PO₄³⁻ λ=292 nm	2 × 10 ⁻⁴	11,40	0,002	12,7 ± 0,3	6,3 ± 0,1
		11,39	0,008	53,8 ± 0,7	6,72 ± 0,9
		11,41	0,014	98 ± 2	7,0 ± 0,1
		11,40	0,020	150 ± 4	7,5 ± 0,2

**Figura 3.2.1-5:** Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. T=25 °C, I=0,5 M, [Disol. Reguladora]_T=0,1 M, ● [ClO⁻]=10⁻⁴ M, pH_m=6,0, ▲ [ClO⁻]=2x10⁻⁴ M, pH_m=11,4.

Los resultados del ajuste por regresión lineal de los datos de la Tabla 3.2.1-2, se recogen a continuación.

	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ $\text{pH}_m=6,00$	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ $\text{pH}_m=11,40$
Ordenada Origen	$-4,4 \pm 0,3$	-5 ± 4
Pendiente	$(27,78 \pm 0,07) \times 10^3$	$(7,6 \pm 0,3) \times 10^3$
r	1	0,9985

Todas las experiencias cinéticas se han repetido entre siete y quince veces y, los valores de las pseudoconstantes de velocidad de primer orden incluidas en las tablas se corresponden con la media aritmética de todos los valores determinados. Las desviaciones obtenidas en cada experiencia son inferiores al 5 %

En la Tabla 3.2.1-3 y Figuras 3.2.1-6 y 3.2.1-7 se muestra, como ejemplo, la reproducibilidad de los resultados cinéticos obtenidos en la influencia de la concentración de bencilamina en presencia de una disolución reguladora de $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.

Tabla 3.2.1-3: Reproducibilidad de los resultados cinéticos. Influencia de la concentración de bencilamina. T=25 °C, $[\text{ClO}^-]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}]_{\text{T}}=0,1$ M, I=0,5 M.

Nº Exp.	[Benc.]=0,002M		[Benc.]=0,008M		[Benc.]=0,014M		[Benc.]=0,02M	
	pH=11,40		pH=11,39		pH=11,41		pH=11,40	
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%
1	13,11	2,86	53,82	0,03	100,7	2,60	145,3	2,99
2	12,59	1,22	53,36	0,89	97,87	0,28	155,1	3,54
3	12,21	4,20	53,2	1,18	101,9	3,83	155,2	3,61
4	13,28	4,19	52,87	1,80	96,91	1,26	152,1	1,54
5	12,63	0,91	54,66	1,53	96,08	2,10	154,0	2,81
6	12,84	0,74	52,86	1,82	97,19	0,97	149,5	0,19
7	12,61	1,06	53,92	0,15	96,38	1,80	142,1	5,13
8	12,97	1,76	54,44	1,12	96,68	1,49	142,6	4,79
9	12,47	2,16	54,58	1,38	97,9	0,25	149,9	0,08
10			54,67	1,54	97,77	0,38	148,9	0,59
11					99,13	1,00	153,2	2,28
12					99,92	1,81	149,5	0,19
13					100,7	2,60		
14					93,23	5,01		
15					99,81	1,70		
$\overline{k_{\text{obs}}}$	12,7		53,8		98		150	
S	0,3		0,7		2		4	

$$\% = \left| \left(\overline{k_{\text{obs}}} - k_{\text{obs}} \right) \times 100 / \overline{k_{\text{obs}}} \right|$$

Lo más habitual ha sido que todos los valores se mantuvieran en el intervalo del 3 %. En los casos en los que fuese del 5 % se han rechazado y se ha repetido toda la serie de experiencias.

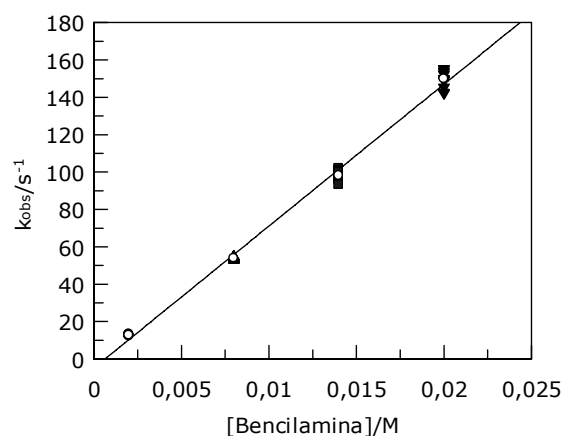


Figura 3.2.1-6: Distribución de los datos obtenidos al repetir una experiencia 15 veces. (Datos de la Tabla 3.2.1-3) ○ Valores medios.

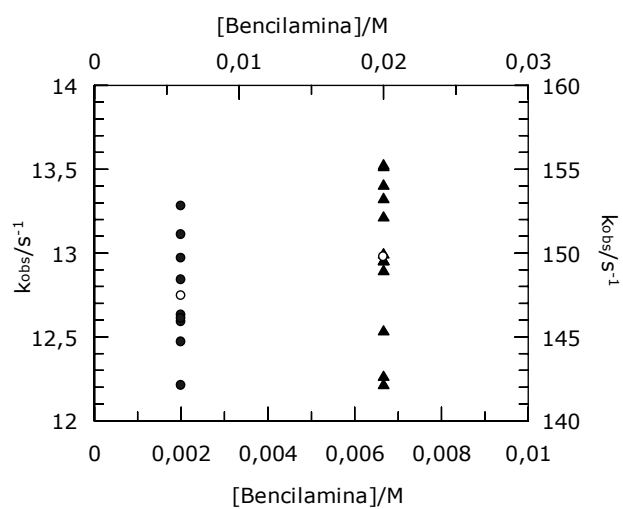


Figura 3.2.1-7: Distribución de los datos obtenidos al repetir una experiencia 15 veces. (Datos de la Tabla 3.2.1-3). ○ Valores medios ● [Bencilamina]=0,002 M, ▲ [Bencilamina]=0,02 M.

Influencia del pH a 25°C

La información bibliográfica previa para procesos de cloración de aminas pone de manifiesto la existencia de una relación compleja entre la constante de velocidad y el pH del medio; debido a que al modificarse el pH se modifican las concentraciones de las distintas especies presentes en el medio de reacción y algunas de estas especies, que están sujetas a equilibrios ácido-base, son las que intervienen en las etapas limitantes de la velocidad de reacción. Por esta razón resulta importante realizar un estudio detallado de la influencia del pH dado que nos va a permitir por una parte, obtener la ecuación de velocidad experimental y por otra parte, aportar pruebas sobre el mecanismo de la reacción.

Para poder estudiar la influencia del pH sobre la constante de velocidad se han realizado series de experiencias en las que se ha variado el pH del medio, mediante la utilización de distintas disoluciones reguladoras: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ y $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$. De este modo se ha conseguido abarcar un intervalo de pH comprendido entre 5,77 y 11,95.

En todas las series de experiencias se ha mantenido constante la concentración de ion hipoclorito, la concentración de bencilamina, la concentración de la disolución tampón, la temperatura y la fuerza iónica. Los valores medios de las constantes de velocidad que se han obtenido a los distintos valores de pH estudiados se encuentran recogidos en la Tabla 3.2.1-4.

La variación de pH se ha conseguido utilizando diferentes disoluciones tampón; los resultados experimentales se han obtenido a diferentes longitudes de onda, de acuerdo con la disolución tampón. Así, con las disoluciones reguladoras de bórico y de fosfato básico las reacciones se han seguido a 292 nm que se corresponde con la banda de absorción del hipoclorito mientras que, con la disolución de fosfato ácido las reacciones se han estudiado siguiendo la banda correspondiente a la formación de N-clorobencilamina a 240 nm.

En la representación de los valores de la Tabla 3.2.1-4, ver Figura 3.2.1-8, puede observarse que la gráfica adquiere forma de campana donde, la velocidad de reacción crece al aumentar el pH, alcanza un valor máximo y luego se produce una disminución al continuar aumentando el pH.

Tabla 3.2.1-4: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}): $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10\text{ }[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$.

Disol. Tampón	$[\text{ClO}^-]/\text{M}$	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,77	$15,9 \pm 0,5$	1,20	$15,9 \pm 0,5$
		6,41	57 ± 1	1,75	57 ± 1
		6,97	164 ± 4	2,21	164 ± 4
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	10^{-4}	8,20	507 ± 26	2,70	507 ± 26
		8,88	451 ± 18	2,65	451 ± 18
		9,49	323 ± 4	2,51	323 ± 4
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-4}	10,71	61 ± 1	1,78	$30,5 \pm 0,5$
		11,39	$15,2 \pm 0,6$	1,18	$7,6 \pm 0,3$
		11,95	$4,1 \pm 0,2$	0,61	$2,0 \pm 0,1$

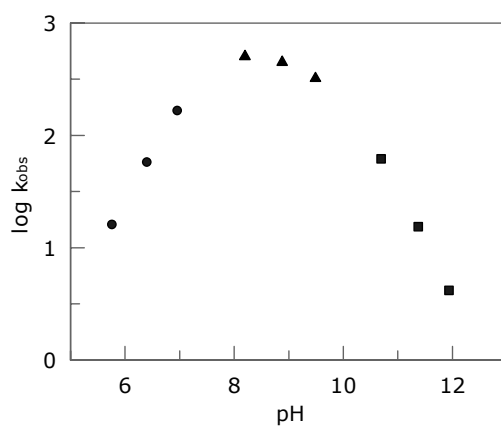


Figura 3.2.1-8: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10\text{ }[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$. ● $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, ▲ $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$, ■ $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.

Teniendo en cuenta que en cada una de las series de experiencias la concentración de amina ha permanecido constante, la ecuación de la constante de velocidad puede escribirse de la forma.

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}] [\text{H}^+]^c$$

$$k'_{2\text{nd}} = k [\text{Bencilamina}]$$

$$\log k_{\text{obs}} = \log k'_{2\text{nd}} + c \log [\text{H}^+]$$

$$\log k_{\text{obs}} = \log k'_{2\text{nd}} - c \text{pH}$$

Los resultados experimentales muestran la existencia de una dependencia compleja entre el $\log k_{\text{obs}}$ y el pH. En la Figura 3.2.1-9 se recoge este comportamiento, en donde se puede comprobar que existe una relación lineal entre estas dos variables con pendiente próxima a +1 a valores de pH menores que el pH máximo y, una zona con una relación lineal entre ambas variables pero con pendiente próxima a -1, a valores de pH mayores que el pH máximo. Este comportamiento es importante porque tendrá que ser justificado por cualquier mecanismo de reacción que se proponga para interpretar la cinética de esta reacción.

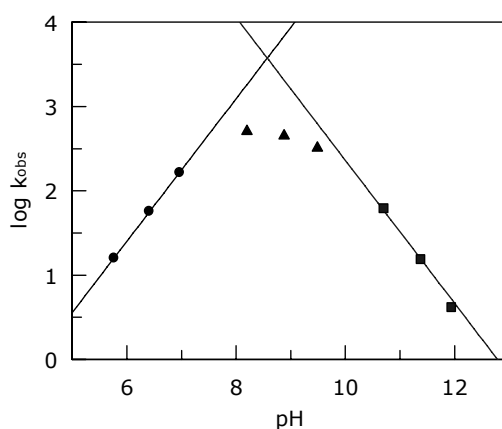


Figura 3.2.1-9: Ajuste lineal entre $\log k_{\text{obs}}$ y el pH.

El ajuste por mínimos cuadrados conduce a los siguientes resultados:

	H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ [Bencilamina]=10⁻³ M	HPO₄²⁻/PO₄³⁻ [Bencilamina]=2x10⁻³ M
Ordenada Origen	-3,67 ± 0,09	11,9 ± 0,4
Pendiente	0,84 ± 0,01	-0,94 ± 0,04
r	0,9999	0,9992

Influencia del pH a 25 °C en la reacción de 4-metilbencilamina

Se han realizado experiencias para estudiar la influencia del pH sobre la velocidad de la reacción de cloración de 4-metilbencilamina con ion hipoclorito, en idénticas condiciones que las utilizadas para la reacción de cloración de bencilamina. En este caso el seguimiento se ha realizado midiendo la absorbancia de la mezcla de reacción a la longitud de onda $\lambda = 240$ nm en todos los experimentos.

Los valores experimentales obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.1-5. La Figura 3.2.1-10, en la cual se representa el $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH, permite comprobar que los resultados siguen una curva en forma de campana análoga a la obtenida en la reacción de la bencilamina.

Tabla 3.2.1-5: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[4\text{-Metilbencilamina}]=10\times[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1$ M.

Disol. Tampón	$[\text{ClO}^-]/\text{M}$	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,64	$10,1 \pm 0,3$	1,00	$10,1 \pm 0,3$
		6,51	$38,9 \pm 0,8$	1,59	$38,9 \pm 0,8$
		6,97	99 ± 3	1,99	99 ± 3
		7,27	186 ± 5	2,27	186 ± 5
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	10^{-4}	7,61	273 ± 3	2,44	273 ± 3
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-4}	10,22	163 ± 3	2,21	81 ± 1
		10,74	58 ± 1	1,76	$29,0 \pm 0,5$
		11,35	$15,9 \pm 0,1$	1,20	$7,95 \pm 0,05$
		11,40	$16,0 \pm 0,1$	1,20	$8,00 \pm 0,05$
		11,96	$4,4 \pm 0,1$	0,64	$2,20 \pm 0,05$
		11,99	$4,29 \pm 0,05$	0,63	$2,14 \pm 0,02$

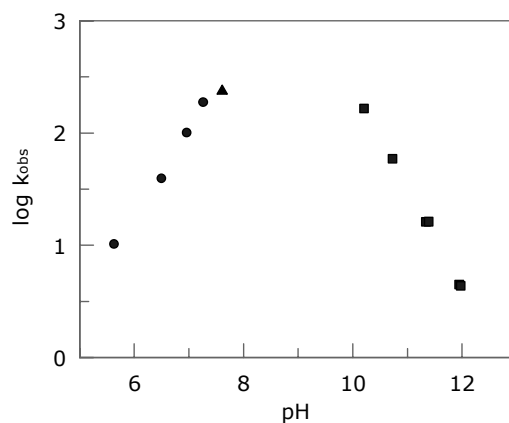


Figura 3.2.1-10: Influencia del pH sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[4\text{-Metilbencilamina}]=10\times[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$.
 ● $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, ▲ $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$, ■ $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$.

La relación entre el $\log k_{\text{obs}}$ y el pH debe seguir una ecuación similar a la reacción de la bencilamina.

$$\log k_{\text{obs}} = \log k'_{2\text{nd}} - c \text{ pH}$$

Y puede comprobarse que a valores de pH más bajos del pH máximo hay una zona de comportamiento lineal de pendiente 1 y, a valores de pH por encima del pH máximo hay otra zona de comportamiento lineal de pendiente -1, tal como se muestra en las rectas de la Figura 3.2.1-11.

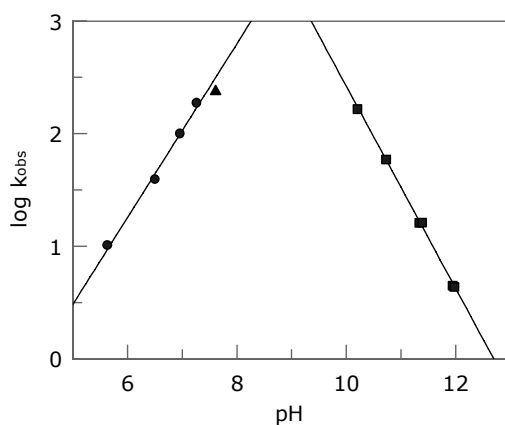


Figura 3.2.1-11: Ajuste lineal entre $\log k_{\text{obs}}$ y el pH.

El ajuste por mínimos cuadrados en los datos de las zonas lineales, permite obtener los siguientes resultados:

	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$
Ordenada Origen	$-3,4 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,2$
Pendiente	$0,77 \pm 0,04$	$-0,90 \pm 0,01$
r	0,9970	-0,9994

Influencia de la concentración de una disolución reguladora de fosfato ácido

Se ha estudiado el efecto de la concentración de una disolución tampón de fosfato ácido ($\text{pH}=6,56$) sobre el medio de reacción, encontrándose que a un pH comprendido entre 6,50 y 6,65, un incremento de cinco veces de la concentración de la disolución tampón da lugar a una variación de sólo un 5 % en la constante de velocidad. Esta variación puede atribuirse a que el pH no ha permanecido constante en la serie de experimentos realizados.

Estos resultados se pueden observar en la siguiente tabla de datos experimentales, Tabla 3.2.1-6, que se han obtenido en las siguientes condiciones.

Tabla 3.2.1-6: Influencia de la concentración de tampón de fosfato ácido sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=240\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=10^{-4}\text{ M}$.

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,025	72 ± 1	72 ± 1	6,51
0,050	73 ± 1	73 ± 1	6,53
0,075	74 ± 1	74 ± 1	6,57
0,10	76 ± 1	76 ± 1	6,64

Influencia de la concentración de iones hidróxido

Se ha estudiado el efecto de la concentración de iones hidróxido (OH^-) sobre la constante de velocidad, variando la concentración de OH^- y manteniendo constantes la temperatura, la fuerza iónica y las concentraciones de bencilamina y de ion hipoclorito.

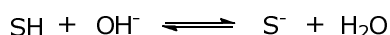
En la Tabla 3.2.1-7 se resumen los valores obtenidos para la constante de velocidad (k_{obs}), a diferentes valores de concentración de OH^- .

Tabla 3.2.1-7: Influencia de la concentración de OH^- sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=292\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=2\times 10^{-4}\text{ M}$.

$[\text{OH}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/10^{-2}\text{ s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{ s}^{-1}$	H_-
0,05	143 ± 3	715 ± 15	12,72
0,10	$69,6 \pm 1,0$	348 ± 5	12,99
0,20	$37,8 \pm 0,3$	189 ± 1	13,30
0,35	$21,2 \pm 0,5$	106 ± 2	13,56
0,50	$16,4 \pm 0,3$	82 ± 1	13,71

La ecuación de velocidad planteada permite obtener una ecuación que relaciona el $\log k_{\text{obs}}$ con el pH. En los experimentos realizados en medios fuertemente alcalinos la escala de pH no es aplicable, surge así la necesidad de utilizar otro tipo de escalas que permitan definir la acidez de las disoluciones concentradas de ácidos y bases fuertes.

La función de acidez (H_-) es una medida de la capacidad de una disolución de base fuerte para extraer un protón a un indicador débilmente básico o neutro, de acuerdo con el equilibrio de ionización:



El concepto de función de acidez ha sido desarrollado por Hammett y Deyrup²⁴¹, para obtener una medida comparativa de la acidez de las disoluciones fuertemente ácidas o para medir la fuerza de las bases extremadamente débiles. Así pues, a partir de medidas espectrofotométricas han establecido la acidez de una disolución de un ácido fuerte haciendo uso de sustancias químicas débilmente básicas en medios ácidos, que se utilizan como indicadores de acidez.

La función de acidez utilizada en este trabajo ha sido desarrollada por Yagil²⁴², utilizando como indicadores una serie de indoles. En la Figura 3.2.1-12, se muestran los valores de la función de acidez (H_-) para distintas concentraciones de iones hidroxilo a $25\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una disolución de NaOH.

²⁴¹ C.H.Rochester, Acidity Functions, Academic Press, London and New York, 1970.

²⁴² G. Yagil, J. Phys. Chem., 71, 1034 (1967).

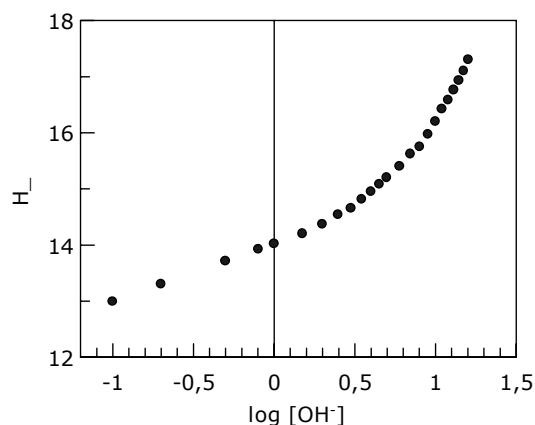


Figura 3.2.1-12: Función de acidez. Disolución de NaOH a 25 °C.

Esta representación ha permitido obtener los valores de H_+ correspondientes a cada una de las concentraciones de OH^- que se han utilizado en el estudio de la influencia de la concentración de iones hidróxido sobre la constante de velocidad experimental. Estos valores se recogen en la Tabla 3.2.1-7.

En medios fuertemente alcalinos es necesario hacer uso de la función de acidez, aunque en las condiciones de trabajo utilizadas 0,05-0,5 M las diferencias entre el valor de la función de acidez y el pH son pequeñas.

En la Figura 3.2.1-13, se representan los valores obtenidos en la influencia del pH, Tabla 3.2.1-4, y los valores de la Tabla 3.2.1-7, donde puede observarse que en medios fuertemente alcalinos la constante de velocidad experimental presenta la misma tendencia que la obtenida en presencia de tampón de HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} .

Repitiendo el ajuste de los datos en la zona alcalina ($pH > 10$), incluyendo las experiencias realizadas con NaOH en el intervalo de 0,05-0,5 M, se comprueba el ajuste lineal y se determinan los siguientes datos:

	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} y H_+	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}
Ordenada Origen	$10,8 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,4$
Pendiente	$-0,85 \pm 0,02$	$-0,94 \pm 0,04$
r	-0,9984	0,9992

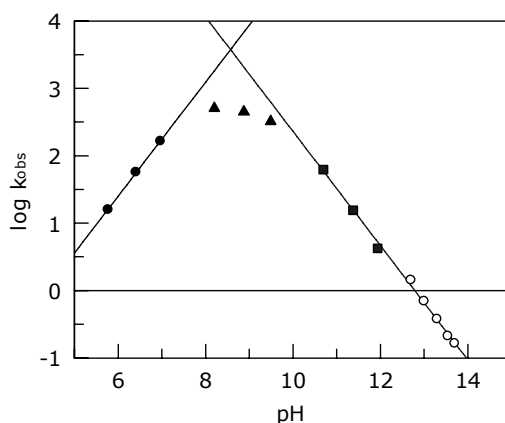


Figura 3.2.1-13: Influencia de la concentración de OH^- sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda=292\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=2\times 10^{-4}\text{ M}$, $\bullet\text{ H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\blacktriangle\text{ H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$, $\blacksquare\text{ HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, $\circ\text{ H}_2\text{O}$

Influencia de la fuerza iónica

Se ha estudiado el efecto que ejerce la fuerza iónica sobre la constante de velocidad de la reacción, manteniendo constante el pH del medio de reacción mediante el uso de una disolución tampón de fosfato básico, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, ($\text{pH}=10,94$).

Para ello se han preparado distintas disoluciones en idénticas condiciones, manteniendo constantes las concentraciones de la disolución tampón, de ion hipoclorito y de amina. El estudio se ha realizado siguiendo la banda de absorción del hipoclorito, $\lambda=292\text{ nm}$. La variación de la fuerza iónica se ha conseguido gracias a la utilización de una disolución de NaClO_4 . Los resultados experimentales se recogen en la Tabla 3.2.1-8, donde se puede observar un crecimiento de la constante de velocidad al aumentar la fuerza iónica. En esta tabla, también se puede observar que al aumentar la fuerza iónica se produce una disminución en el pH de la reacción, por lo que gran parte del aumento de la constante de velocidad al aumentar la fuerza iónica va a ser debido a la disminución del pH que tiene lugar.

Tabla 3.2.1-8: Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=292\text{ nm}$, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}\text{ M}$, $[\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}]_T=0,02\text{ M}$, $[\text{ClO}^-]=10^{-4}\text{ M}$

$[\text{NaClO}_4]/\text{M}$	I/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,0	0,18	$5,7 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	11,04
0,07	0,25	$6,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$	10,92
0,32	0,50	$8,04 \pm 0,25$	$8,04 \pm 0,25$	10,86

Influencia de la temperatura

Se ha estudiado también la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Con este propósito se han repetido las series de experiencias realizadas en el apartado anterior, para estudiar la influencia del pH sobre la velocidad de reacción, en idénticas condiciones de concentración de bencilamina, ion hipoclorito, fuerza iónica y longitud de onda, de acuerdo con la disolución tampón utilizada, siendo lo único que se ha variado la temperatura. Así pues, se han realizado estas experiencias a tres valores de temperaturas: 15, 35 y 45 $^{\circ}\text{C}$.

Los valores obtenidos para cada temperatura se muestran en las Tablas 3.2.1-9, 3.2.1-10 y 3.2.1-11.

Tabla 3.2.1-9: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10\times[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$.

Disol. Tampón	$[\text{ClO}^-]/\text{M}$	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,78	$6,6 \pm 0,2$	0,82	$6,6 \pm 0,2$
		6,42	28 ± 1	1,45	28 ± 1
		6,99	63 ± 1	1,80	63 ± 1
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	10^{-4}	8,03	246 ± 9	2,39	246 ± 9
		8,73	273 ± 8	2,44	273 ± 8
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-4}	10,31	36 ± 1	1,56	$18,0 \pm 0,5$
		10,97	$26,8 \pm 0,7$	1,43	$13,4 \pm 0,3$
		11,59	$5,8 \pm 0,2$	0,76	$2,9 \pm 0,1$

Tabla 3.2.1-10: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10x[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$.

Disol. Tampón	$[\text{ClO}^-]/\text{M}$	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,79	40 ± 1	1,60	40 ± 1
		5,96	53 ± 1	1,72	53 ± 1
		6,54	174 ± 2	2,24	174 ± 2
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	10^{-4}	9,50	463 ± 13	2,66	463 ± 13
		10,71	81 ± 3	1,91	81 ± 3
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-4}	11,38	$20,5 \pm 0,7$	1,31	$10,2 \pm 0,3$
		11,95	$6,3 \pm 0,2$	0,80	$6,1 \pm 0,1$

Tabla 3.2.1-11: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10x[\text{ClO}^-]$, $[\text{Disol. Tampón}]_T=0,1\text{ M}$.

Disol. Tampón	$[\text{ClO}^-]/\text{M}$	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,85	91 ± 2	1,95	91 ± 2
		6,47	327 ± 19	2,51	327 ± 19
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	2×10^{-4}	10,74	104 ± 3	2,02	52 ± 1
		11,42	$27,8 \pm 0,7$	1,44	$13,9 \pm 0,3$
		11,97	$8,7 \pm 0,7$	0,94	$4,3 \pm 0,3$

Los resultados experimentales muestran que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura siempre que se mantengan las demás condiciones experimentales.

Si se comparan los resultados obtenidos a cada temperatura, incluyendo los que se han mostrado en el apartado anterior que se correspondían a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, se puede comprobar que en todos los casos el perfil de la representación del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH es el mismo; a medida que aumenta el pH aumenta la constante de velocidad, alcanzando un máximo y, si se continúa aumentando el pH por encima de este máximo la velocidad disminuye, como se puede observar en la Figura 3.2.1-14.

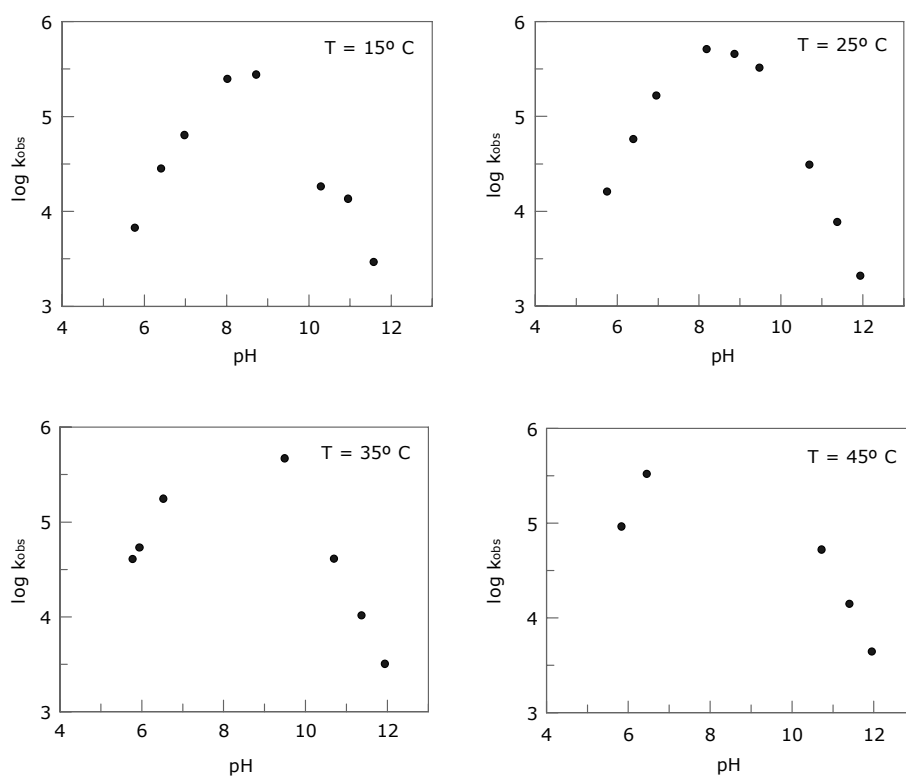


Figura 3.2.1-14: Influencia del pH a distintas temperaturas.

Mecanismo y discusión

Hipoclorito en disolución acuosa

El ácido hipocloroso es un ácido débil, que se disocia para formar el ion hipoclorito y un protón:



La constante de disociación para este equilibrio aparece referenciada en la bibliografía en diversos trabajos; algunos de los valores bibliográficos del pK_a del ácido hipocloroso, se resumen en la Tabla 3.2.1-12.

Tabla 3.2.1-12: Constante de disociación del HOCl en disolución acuosa a 25 °C.

pK _a	Bibliografía
7,537	J. C. Morris ⁶
7,53	R. Caramazza ²⁴³
7,53	H. Hagiwara ²⁴⁴

Morris basándose en métodos espectroscópicos ha establecido una dependencia entre el pK_a y la temperatura en un intervalo de temperatura comprendido entre 0 y 35 °C, con una precisión de ± 0,005 unidades⁶:

$$pK_a = \frac{3000.00}{T} - 10,0686 + 0,0253 T$$

en donde T es la temperatura en K.

T/°C	0	5	10	15	20	25	30	35
pK _a	7,8251	7,7541	7,6902	7,6328	7,5818	7,5366	7,4972	7,4631

Los resultados obtenidos por Morris son los más rigurosos y son los que utilizaremos en este trabajo.

De acuerdo con el equilibrio de disociación del HOCl se puede realizar una representación de la distribución de las distintas especies presentes en el equilibrio en función del pH a un valor de temperatura determinado. En la Figura 3.2.1-15 se muestra la distribución de especies obtenida a 25 °C, para una disolución acuosa de HOCl 0,002 M, utilizando el valor de pK_a=7,5366.

Se puede observar que en el intervalo de pH comprendido entre 6,5-8,5, coexisten las dos especies en cantidades apreciables, sin embargo a valores de pH por debajo de 6 la especie predominante es el HOCl mientras que a valores por encima de 9 la especie predominante es el ClO⁻.

²⁴³ R. Caramazza, Gazz. Chim. Ital., 87, 1507, (1957)

²⁴⁴ H. Hagiwara, Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 19, 1220, (1940)

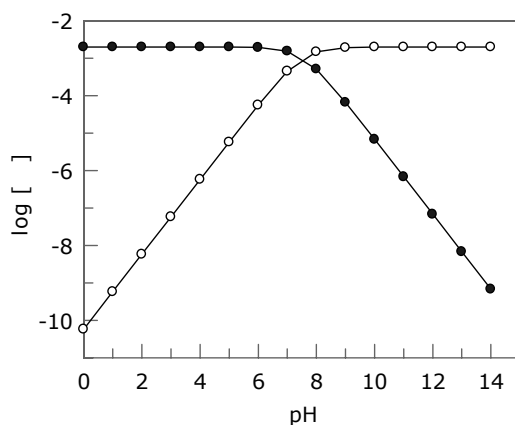


Figura 3.2.1-15: Distribución de las especies HOCl y ClO^- . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pK}_a=7,54$, $[\text{HOCl}]_T=0,002\text{ M}$. ● $[\text{HOCl}]$, ○ $[\text{ClO}^-]$

Si además del equilibrio de ionización se tienen en cuenta, los equilibrios de hidrólisis y de formación del ion tricloruro, las curvas de distribución de dichas especies en función del pH se muestran en la Figura 3.2.1-16. Estas curvas permiten establecer las siguientes consideraciones:

- El cloro molecular solo existe en porcentajes mayores del 0,1 % a pH menores de 5.
- El ion tricloruro, solo es significativo a pH menor de 3.
- Para valores de pH mayores de $\text{pH}=5$, las únicas especies que deben tenerse en cuenta son el HOCl y el ClO^- .

Por lo tanto, en el rango de pH que ha sido objeto de estudio en esta reacción estarán presentes las especies HOCl y ClO^- , y será necesario tenerlas en cuenta en la proposición de un mecanismo para esta reacción de cloración.

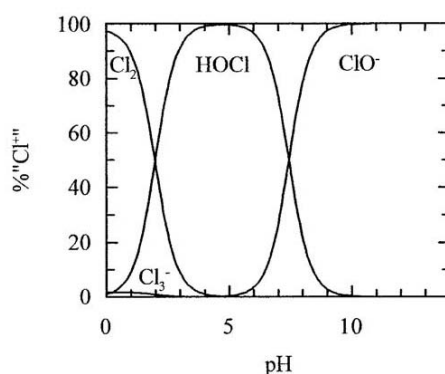
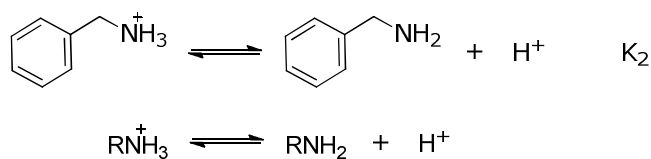


Figura 3.2.1-16: Especiación del cloro en disolución acuosa en función del pH. T=25 °C.

Bencilamina en disolución acuosa

La bencilamina es una base débil, siendo su equilibrio de ionización:



Se han encontrado valores referenciados para la constante de ionización de esta amina comprendidos entre 9,34-9,73, en la Tabla 3.2.1-13 se encuentran recogidos algunos estos valores a 25 °C. Sin embargo, no se han encontrado valores a distintas temperaturas.

Los únicos valores a distintas temperaturas que se han encontrado han sido valores termodinámicos, que aparecen publicados en un trabajo de Levi²⁴⁵, en el que hacen referencia al valor de $pK_a=9,37$ dado por Carothers, estos valores son los que consideraremos en este trabajo, Tabla 3.2.1-14.

Este trabajo también recoge los valores dados por Carothers²⁵², a 25 °C para la reacción de formación de la bencilamina: $\Delta G^0=12,788$ Kcal/mol, $\Delta H^0=13,087$ Kcal/mol y, $\Delta S^0=1,0$ cal/mol K.

²⁴⁵ D. L. Levi, W. S. McElwan, J. H. Wolfenden, J. Chem. Soc., 760, (1949).

Tabla 3.2.1-13: Constante de ionización de bencilamina en agua

pK _a	T/°C	Bibliografía
9,38	25	L. F. Blackwell ²⁴⁶ .
9,34	25	W. Chen ²⁴⁷
9,34	25	J. Graton ²⁴⁸
9,60	25	P.Petersson ²⁴⁹
9,47	25	A. E. Martell ²⁵⁰
9,45	25	M. C. Stephan ²⁵¹
9,37	25	Carothers ²⁵²

Tabla 3.2.1-14: Valores termodinámicos publicados por Levi.

T/°C	ΔH/cal mol ⁻¹
10	13,160
20	13,180
30	12,945

En la Figura 3.2.1-17, se muestra la distribución de las especies bencilamina protonada y bencilamina sin protonar para una disolución en función del pH, para una concentración de disolución de amina 0,002 M.

En disolución acuosa, en un intervalo de pH de 8,5-10,5 coexisten ambas especies en cantidades apreciables, a valores de pH menores de 8,5 la especie predominante es la bencilamina protonada mientras que a valores de pH superiores a 10,5 la especie predominante es la bencilamina libre.

²⁴⁶ L. F. Blackwell, A. Fischer, I. J. Miller, R. D. Topsom, J. Vaughan, J. Chem. Soc., (1964), 3586-91.

²⁴⁷ W. Chen, H. Weiming, Y. Yinghong, G. Zi, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.285, 2, 731-736, (2005).

²⁴⁸ J. Graton, C. Laurence, M. Berthelot, J. Yves Le Questel, F. Besseau, E. D. Raczynska, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 997-1001 (1999).

²⁴⁹ P. Petersson, T. Malmström, M. R. Euerby, Chromatographia, 59, 31-36, 2004.

²⁵⁰ A. E. Martell, R. M. Smith, "Critical stability constants", V.2,

²⁵¹ S. M. C. Buckemaier, D. V. McCalley, M. R. Euerby, J. Chromatography A, 1026, 1-2, 251-259, 2004.

²⁵² W. H. Carothers, C. F. Bickford, G. J. Hurwitz, J. Am. Chem. Soc. 49 (11), 2908-2914, (1927).

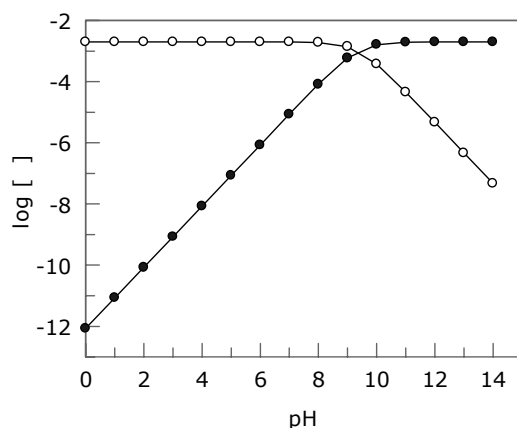
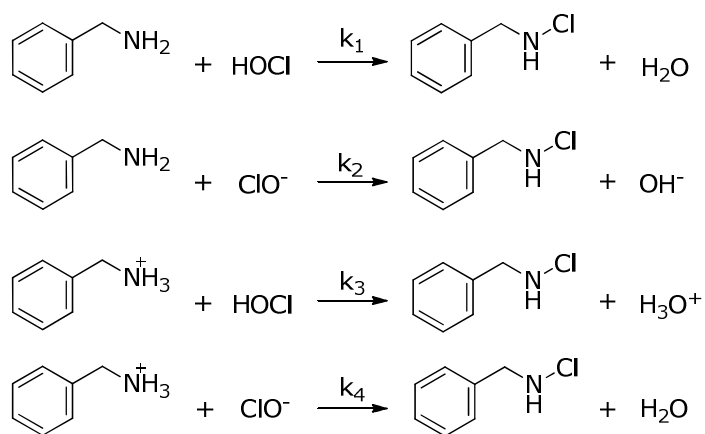


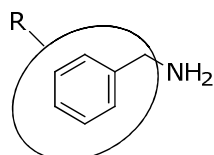
Figura 3.2.1-17: Distribución de las especies RNH_2 y RNH_3^+ . $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pK}_a=9,37$, $[\text{RNH}_2]_T=0,002 \text{ M}$. ● $[\text{RNH}_2]$, ○ $[\text{RNH}_3^+]$.

Posibles etapas del mecanismo de reacción

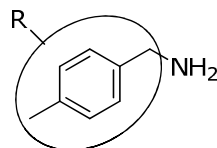
Considerando los equilibrios ácido-base anteriormente descritos, K_1 y K_2 , se pueden proponer cuatro procesos como posibles etapas del mecanismo de la reacción que es objeto de estudio en este trabajo:



De acuerdo con los resultados obtenidos, el mecanismo de reacción para la bencilamina y para la 4-metilbencilamina debe ser el mismo ya que ambas presentan un comportamiento cinético similar; por esta razón, se planteará un mecanismo de reacción válido para las dos aminas y utilizaremos de forma genérica la letra R para designar la cadena hidrogenocarbonada de la amina correspondiente.



Bencilamina



4-Metilbencilamina

La ecuación de velocidad para cada uno de estos procesos será:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{HOCl}]$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{ClO}^-]$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{HClO}]$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{ClO}^-]$$

Realizando un balance de materia a la concentración de ácido y a la concentración de amina presentes y, expresando las especies reactivas en función de la concentración de cloro total, $[\text{Cl}]_T$, y de amina total, $[\text{Am}]_T$.

$$[\text{Cl}]_T = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-]$$

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

Se pueden expresar las ecuaciones de velocidad en función de la concentración total de cloro y de amina:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Cl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Considerando que las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento y a valores de pH constante, las ecuaciones de velocidad se pueden escribir de la forma:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}1} \times [\text{Cl}]_T$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}2} \times [\text{Cl}]_T$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}3} \times [\text{Cl}]_T$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}4} \times [\text{Cl}]_T$$

Donde las constantes de velocidad observadas, k_{obs} , en cada caso, representan una expresión que es función de la concentración de amina total y de la concentración de H_3O^+ .

$$k_{\text{obs}1} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs3} = k_3 \times [Am]_T \times \frac{[H_3O^+]}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs4} = k_4 \times [Am]_T \times \frac{[H_3O^+]}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

En la Figura 3.2.1-18, se muestra cuál sería la variación del $\log k_{obs}$ con el pH, para cada una de las cuatro etapas propuestas, para ello se han considerado únicamente los valores bibliográficos para K_1 y K_2 , $pK_1=7,54$ y $pK_2=9,37$, ya que los valores de k_1 , k_2 , k_3 y k_4 no se conocen a priori.

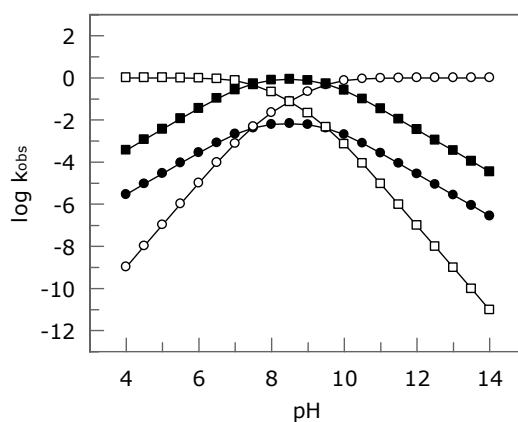


Figura 3.2.1-18: Variación teórica del $\log k_{obs}$ frente al pH. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

El análisis de la Figura 3.2.1-18, permite deducir una serie de conclusiones válidas para el intervalo de pH estudiado:

- 1.-Las etapas 1 y 4 son indistinguibles cinéticamente dado que el perfil de la curva es el mismo para ambas etapas.
- 2.-Las etapas 1 y 4, presentan el mismo perfil que el obtenido experimentalmente

3.-Las etapas 2 y 3, se descartan porque el perfil de las curvas no se ajustan con los resultados cinéticos.

Ecuación de velocidad global para la reacción

La ecuación de velocidad podría definirse como la suma de las expresiones obtenidas para la velocidad de reacción, para cada una de las etapas.

Teniendo en cuenta las conclusiones anteriores se descartan por tanto las etapas 2 y 3. La ecuación de velocidad será la suma de las expresiones obtenidas para las etapas 1 y 4, sin que se pueda especificar el porcentaje de participación de cada una de ellas.

$$v = v_1 + v_4$$

$$v = k_{obs1} \times [Cl]_T + k_{obs4} \times [Cl]_T$$

$$v = (k_{obs1} + k_{obs4}) \times [Cl]_T$$

$$v = k_r \times [Cl]_T$$

$$k_r = k_{obs1} + k_{obs4}$$

$$k_r = \left((k_1 \times K_2) + (k_4 \times K_1) \right) \times \frac{1}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]} \times [Am]_T$$

Teniendo en cuenta el orden de reacción encontrado con respecto a la concentración de amina, se puede determinar la constante cinética de orden 2 dividiendo la constante de velocidad de orden 1 entre la concentración amina.

$$k_{2nd} = \frac{k_r}{[Am]_T}$$

Por lo que la constante de velocidad de orden dos de la reacción puede escribirse de la forma.

$$k_{2nd} = \left((k_1 \times K_2) + (k_4 \times K_1) \right) \times \frac{1}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{2nd} = k_m \times \frac{1}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]}$$

siendo $k_m = (k_1 \times K_2) + (k_4 \times K_1)$

Se obtiene así, a partir de las etapas propuestas para el mecanismo de reacción, unas ecuaciones (k_r y k_{2nd}) para la constante de velocidad que:

- 1.- justifican los órdenes cinéticos obtenidos con respecto a las concentraciones de los reactivos,
- 2.- muestran la importancia de los equilibrios de ionización de la amina y del ácido hipocloroso, a través de las constantes de ionización que aparecen en las ecuaciones y, que condicionan las concentraciones de las especies presentes en el medio de reacción dependiendo de cual sea el pH del medio,
- 3.- son función de la concentración de H_3O^+ .

En la Figura 3.2.1-19, se muestra el ajuste no lineal de los resultados experimentales obtenidos al estudiar la influencia del pH sobre la reacción de cloración de bencilamina. El ajuste se ha realizado utilizando la hoja de cálculo Grafit 5.0, que permite optimizar la dependencia entre el $\log k_{2nd}$ y el pH, de acuerdo con la expresión:

$$\log k_{2nd} = \log \left(k_m \times \frac{1}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]} \right)$$

El ajuste nos permite obtener el mejor valor de la constante de velocidad k_m .

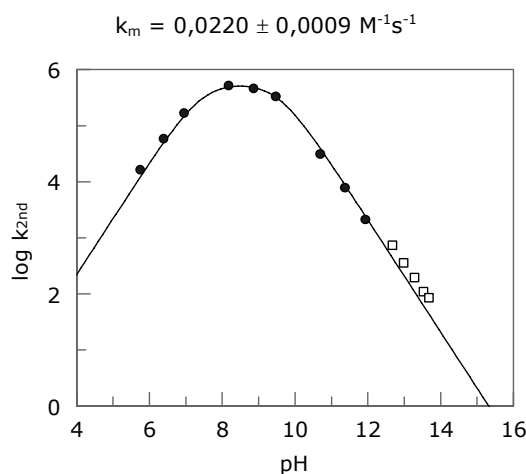


Figura 3.2.1-19: Influencia del pH, T=25 °C.

Tal como está definida k_m , en función de k_1 y k_4 , resulta imposible calcular los valores individuales de k_1 y k_4 , a partir de la ecuación. Sin embargo, se puede hacer una estimación de los valores de k_1 y k_4 realizando dos suposiciones:

a) que sólo tenga lugar la etapa 1, en cuyo caso $k_m = k_1 K_2$.

A 25 °C, $pK_2=9,37$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_1 = (5,2 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

b) que la reacción transcurra exclusivamente a través de la etapa 4 del mecanismo, en cuyo caso $k_m = k_4 K_1$.

A 25 °C, $pK_1=7,54$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_4 = (7,6 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Para la reacción de la 4-metilbencilamina se puede realizar un tratamiento similar al anterior. El ajuste no lineal de los datos de la Tabla 3.2.1-4, se muestra en la Figura 3.2.1-20, lo que permite obtener un valor de k_m para la 4-metilbencilamina de:

$$k_m = 0,0151 \pm 0,0008 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

a) si la reacción sólo tiene lugar a través de la etapa 1, en cuyo caso $k_m = k_1 K_2$.

A 25 °C, $pK_2=9,54^{252}$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_1 = (5,4 \pm 0,3) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

b) si la reacción transcurre exclusivamente a través de la etapa 4 del mecanismo, en cuyo caso $k_m = k_4 K_1$.

A 25 °C, $pK_1=7,54$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_4 = (5,3 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

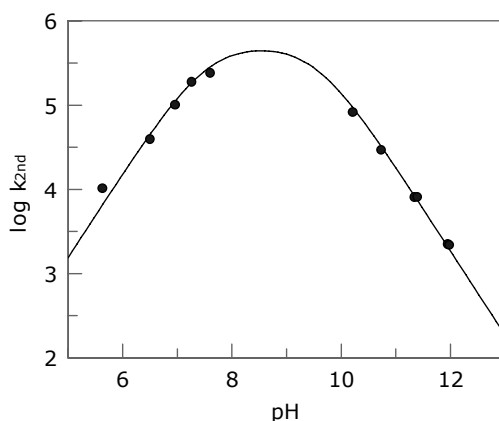


Figura 3.2.1-20: Influencia del pH para la reacción de 4-metilbencilamina con HOCl a 25 °C.

Otra forma de poder determinar las constantes de velocidad para este mecanismo de reacción es utilizar la ecuación simplificada que se obtiene para k_{2nd} cuando en la ecuación global se introducen algunas aproximaciones. En medio fuertemente alcalino, la $[H_3O^+]$ puede llegar a ser mucho menor que las constantes K_1 y K_2 , lo que permite simplificar el denominador de la ecuación:

$$\left. \begin{array}{l} [H_3O^+] \ll K_1 \\ [H_3O^+] \ll K_2 \end{array} \right\} k_{2nd} = k_m \times \frac{1}{K_2} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1}$$

$$\text{siendo: } k_m = (k_1 \times K_2) + (k_4 \times K_1)$$

Para valores de $pH > 11$ estas aproximaciones son correctas.

Teniendo en cuenta el producto iónico del agua: $K_W = [H_3O^+] \times [OH^-]$

$$k_{2nd} = k_m \times \frac{K_W}{K_2 \times K_1} \times \frac{1}{[OH^-]}$$

$$\text{siendo: } k_m = (k_1 \times K_2) + (k_4 \times K_1)$$

En la Figura 3.2.1-21 se representan los datos de las Tablas 3.2.1-5 y 3.2.1-7, donde se puede comprobar la buena relación lineal existente entre la

constante de velocidad k_{2nd} y el inverso de la concentración de iones OH^- , a partir de cuya pendiente se puede calcular el valor de k_m .

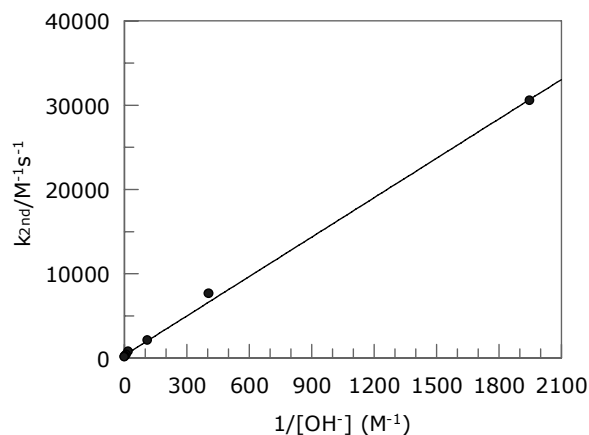


Figura 3.2.1-21: Influencia de la $[OH^-]$ sobre la constante de velocidad k_{2nd} para valores de $pH > 10$.

Los resultados del ajuste lineal muestran una ordenada en el origen compatible con cero:

$$\text{Ordenada en el origen} = (3,1 \pm 1,7) \times 10^2$$

$$\text{Pendiente} = (15,6 \pm 0,2)$$

$$r = 0,9993$$

A partir del valor de la pendiente, se obtiene un valor de k_m .

$$\text{Pdte.} = k_m \times \frac{K_w}{K_2 \times K_1} \Rightarrow k_m = (0,0192 \pm 0,002) M^{-1}s^{-1}$$

Dado que la ecuación que relaciona k_m con k_1 y k_4 no se puede resolver, sólo se puede determinar los valores límites de estas dos constantes:

a) que sólo tenga lugar la etapa k_1 , en cuyo caso $k_m = k_1 K_2$. A 25 °C $pK_2=9,37$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_1 = (4,5 \pm 0,1) \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$$

b) que la reacción transcurra exclusivamente a través de la etapa 4 del mecanismo, en cuyo caso $k_m = k_4 K_1$. A 25 °C $pK_1=7,54$ lo que nos lleva a que si sólo tiene lugar esta etapa:

$$k_4 = (6,7 \pm 0,2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

En la tabla que se adjunta se puede observar que los valores para las constantes de velocidad que se obtienen a partir de este ajuste lineal son del mismo orden de magnitud que los obtenidos en la ajuste no lineal realizado en la influencia del pH.

	Etapa 1 y 4 $k_m/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ $k_m = k_1 K_2 + k_4 K_1$	Sólo etapa 1 $k_1/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Sólo etapa 4 $k_4/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
Ajuste lineal	$0,0192 \pm 0,002$	$(4,5 \pm 0,1) \times 10^7$	$(6,7 \pm 0,2) \times 10^5$
Ajuste no lineal	$0,0220 \pm 0,0009$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^7$	$(7,6 \pm 0,3) \times 10^5$

Para poder realizar estos cálculos se han considerado los valores de la bibliografía para $K_1=2,88 \times 10^{-8}$, $K_2=4,26 \times 10^{-10}$ y $K_w=10^{-13,61}$ a $I=0,5 \text{ M}$ y $T=25 \text{ °C}$.

Parámetros de activación

La influencia del pH sobre la reacción de cloración de bencilamina se ha estudiado a 15, 25, 35 y 45 °C.

Esto ha permitido comprobar, a estas temperaturas, el cumplimiento de las ecuaciones deducidas del mecanismo propuesto y calcular la constante k_m y los valores de k_1 y k_4 a cada temperatura.

En Figura 3.2.1-22 que se presentan a continuación puede observarse el ajuste realizado para cada temperatura.

La Tabla 3.2.1-15, nos muestra los resultados del ajuste de regresión no lineal que se han obtenido fijando los valores de las constantes K_1 y K_2 , correspondientes a cada temperatura.

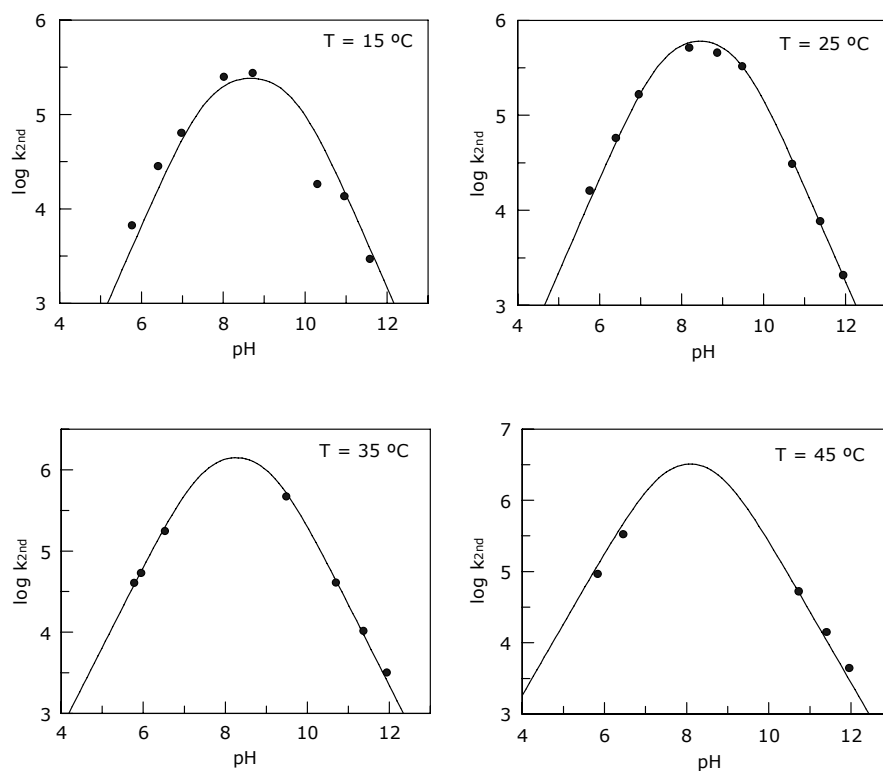


Figura 3.2.1-22: Influencia del pH a distintas temperaturas.

Tabla 3.2.1-15: Constantes correspondientes a la reacción de bencilamina con hipoclorito sódico a distintas temperaturas.

T/°C	$K_1/10^{-8}$	$K_2/10^{-10}$ (*)	Etapas 1 y 4 $k_m/ M^{-1}s^{-1}$	Etapas 1 $k_1/10^7 M^{-1}s^{-1}$	Etapas 4 $k_4/10^5 M^{-1}s^{-1}$
15	2,33	1,95	$0,007 \pm 0,001$	$3,4 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,5$
25	2,91	4,26	$0,0220 \pm 0,0009$	$5,2 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$
35	3,44	8,51	$0,065 \pm 0,003$	$7,6 \pm 0,4$	$18,9 \pm 0,9$
45	3,88	16,9	$0,18 \pm 0,03$	11 ± 2	47 ± 7

(*) A 25 °C el valor K_2 es un valor bibliográfico²⁴⁵, para las otras temperaturas K_2 se ha calculado a partir de datos termodinámicos recogidos en la bibliografía²⁵².

La línea que representa el ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética deducida a partir del mecanismo propuesto tiene una forma de campana y presenta un valor máximo para la velocidad de reacción a un pH máximo.

$$\text{pH}_{\text{max}} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

El valor de este pH máximo cambia con la temperatura porque las constantes de disociación, K_1 y K_2 , varían con la temperatura y lo hacen de forma diferente. Este comportamiento puede comprobarse en la Figura 3.2.1-23.

La carencia de datos experimentales a temperaturas de 35 y 45 °C en las zonas próximas al máximo es debido a que la velocidad de reacción en estas zonas es tan rápida que no ha podido ser estudiada con el equipo experimental disponible.

Estas constantes de velocidad, k_m , k_1 y k_4 de la Tabla 3.2.1-15, permiten comprobar la validez de la ecuación de Arrhenius y la ecuación derivada de la teoría del complejo activado, ecuación de Eyring.

♦ Ec. Arrhenius: $k = A \times e^{-E_a/RT}$

♦ Ec. Eyring: $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$

Estas ecuaciones nos permiten calcular los parámetros de activación para el mecanismo de reacción propuesto.

La representación del $\ln k$ frente a $1/T$, de los valores recogidos en la Tabla 3.2.1-15, permiten calcular la energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (A) de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. En la Figura 3.2.1-24 se muestra el buen ajuste de los datos a esta ecuación.

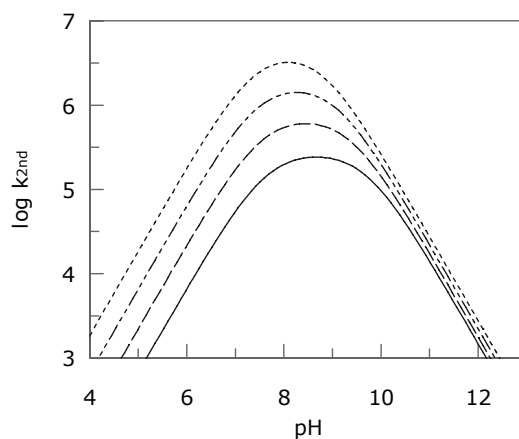


Figura 3.2.1-23: Perfil de pH obtenido a distintas temperaturas.

— $T = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{max}} = 8,67$ - - - $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{max}} = 8,45$
 - - - $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{max}} = 8,27$ - · - $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{max}} = 8,09$

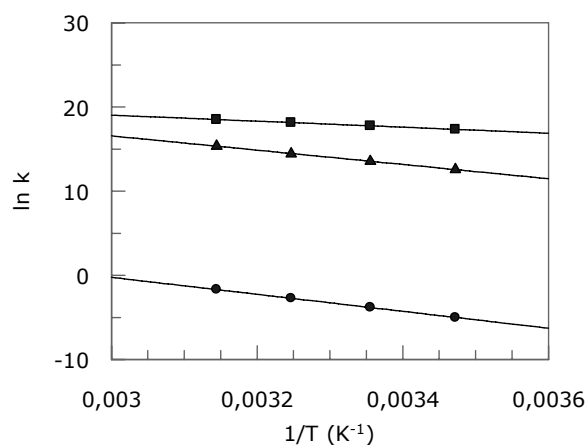


Figura 3.2.1-24: Representación ecuación Arrhenius. ● Etapa 1y 4, k_m ,
 ▲ Etapa 1, k_1 , ■ Etapa 4, k_4 .

En la Tabla 3.2.1-16, se muestra la energía de activación (E_a) obtenida a partir del valor de la pendiente y el factor preexponencial obtenido a partir de la ordenada en el origen.

Tabla 3.2.1-16: Resultado del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

	Etapa 1 y 4 $k_m/ M^{-1}s^{-1}$	Sólo Etapa 1 $k_1/ M^{-1}s^{-1}$	Sólo Etapa 4 $k_4/ M^{-1}s^{-1}$
O.O	$30,0 \pm 0,1$	$29,75 \pm 0,07$	$42,0 \pm 0,3$
Pdte.	$(-10,08 \pm 0,03) \times 10^3$	$(-3,57 \pm 0,02) \times 10^3$	$(-8,5 \pm 0,1) \times 10^3$
r	-0,9999	-0,9999	-0,9998
A/M⁻¹s⁻¹	$(1 \pm 3) \times 10^{13}$	$(1 \pm 2) \times 10^{13}$	$(0,2 \pm 2) \times 10^{18}$
E_a/J.mol⁻¹	$(83,8 \pm 0,3) \times 10^3$	$(29,7 \pm 0,2) \times 10^3$	$(70,5 \pm 0,9) \times 10^3$

Para comprobar el cumplimiento de la ecuación de Eyring, se ha realizado la representación del $\ln(k/T)$ frente a $1/T$, de los valores de k_m , k_1 y k_4 de la Tabla 3.2.1-15. La Figura 3.2.1-25, muestra el buen ajuste de los datos.

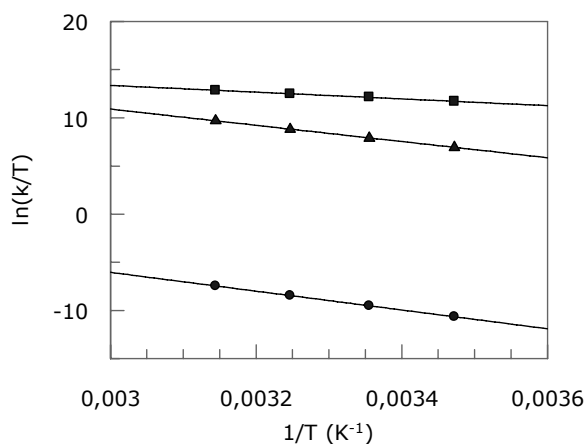


Figura 3.2.1-25: Representación ecuación Eyring. ● Etapa 1y 4, k_m , ▲ Etapa 1, k_1 , ■ Etapa 4, k_4 .

El ajuste de los datos a la ecuación deducida de aplicar la teoría del estado de transición, permite calcular la entalpía de transición a partir de la pendiente de este ajuste y la entropía del estado de transición a partir de la ordenada en el origen.

Los valores obtenidos en el análisis por regresión lineal y los valores que se obtienen a partir de estos para las entropías y entalpías del estado de transición en cada caso se recogen en la Tabla 3.2.1-17.

Tabla 3.2.1-17: Resultado del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de acuerdo con la ecuación de Eyring.

	Etapa 1 y 4 $k_m / M^{-1}s^{-1}$	Sólo Etapa 1 $k_1 / M^{-1}s^{-1}$	Sólo Etapa 4 $k_4 / M^{-1}s^{-1}$
O.O	$23,2 \pm 0,1$	$23,04 \pm 0,08$	$35,3 \pm 0,3$
Pdte.	$(-9,77 \pm 0,03) \times 10^3$	$(-3,27 \pm 0,02) \times 10^3$	$(-8,2 \pm 0,1) \times 10^3$
r	-0,9999	-0,9999	-0,9998
$\Delta H^\ddagger / KJ.mol^{-1}$	$81,2 \pm 0,3$	$27,19 \pm 0,07$	$68,2 \pm 0,3$
$\Delta S^\ddagger / J.K^{-1} mol^{-1}$	-4 ± 1	$-6,0 \pm 0,2$	96 ± 1

Estabilidad de la N-clorobencilamina

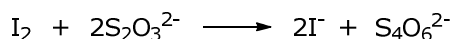
El estudio espectrofotométrico de las mezclas de reacción muestran que se produce la desaparición de la banda correspondiente al ClO^- ($\lambda=292$ nm) y aparece una banda a longitud de onda más baja debida a la formación de N-clorobencilamina. Como se ha visto, en el estudio correspondiente a la reacción de formación de N-clorobencilamina a partir de ClO^- , prácticamente el 100 % del cloro es transferido a la bencilamina para formar la N-clorobencilamina. Este hecho puede ponerse de manifiesto mediante análisis yodométrico que va a permitir determinar la presencia de Cl^+ en el medio de reacción.

Las N-cloraminas son agentes oxidantes que en disoluciones ácidas de yoduro potásico liberan yodo. Basándonos en esta propiedad se ha realizado un estudio de la estabilidad de la N-clorobencilamina formada mediante un método yodométrico. Este procedimiento permite determinar la concentración de especies que poseen un átomo de cloro en estado de oxidación +1, esto incluye especies como $HClO$, ClO^- y $C_6H_5CH_2NHCl$.

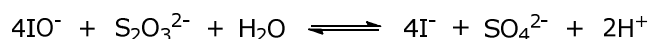
La yodometria es un tipo de valoración de óxido-reducción, se fundamenta en las propiedades reductoras del ion yoduro, que es un agente reductor moderado muy utilizado en el análisis de oxidantes.



El yodo liberado en la reacción entre la N-clorobencilamina y el exceso de yoduro se valora con una disolución patrón de tiosulfato sódico. La reacción entre el yodo y el ion tiosulfato se representa por la siguiente ecuación:

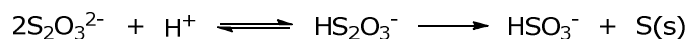


Las valoraciones de yodo con tiosulfato se realizan mejor en medio neutro o ligeramente ácido. Es importante tener presente que la reacción anterior en un medio cuyo $\text{pH} > 7$ no es cuantitativa porque el ion hipoiodito formado en estas condiciones convierte el tiosulfato en sulfato y, se modificaría la estequiometría de la reacción.



El punto final de esta valoración se establece utilizando una disolución de almidón. La adición del almidón, como indicador, se debe realizar cuando la mayor parte del yodo se haya consumido; en este momento la disolución pasa de un color azul a transparente. Esta precaución es necesaria para evitar la descomposición del almidón por la elevada concentración de yodo.

Otro factor que se debe considerar en las valoraciones yodométricas con tiosulfato es que estas son algo inestables y se descomponen dando azufre e ion hidrógeno sulfito.



Reactivos

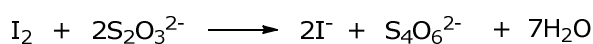
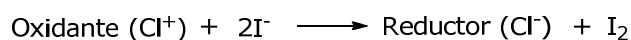
- Disolución de becilamina.
- Disolución de hipoclorito sódico.
- Disolución de tiosulfato de sodio 10^{-2} M.
- Disolución de yoduro sódico 0,5 M.
- Disolución de ácido clorhídrico 1:10.
- Disolución de almidón soluble.

Instrumental

- Bureta de émbolo.
- Termostato.

Procedimiento

El estudio de la estabilidad de la N-clorobencilamina formada a partir de hipoclorito sódico se ha realizado mediante una valoración yodométrica utilizando como agente valorante una disolución de tiosulfato sódico de concentración 10^{-3} M, estandarizada previamente y, como disolución indicadora se ha utilizado una disolución de engrudo de almidón.



Se ha preparado el medio de reacción en un baño termostatzado a 25 °C. Una vez termostatzado se adiciona el agente clorante. Se toma una alícuota (1 ml) y se introduce en un matraz erlemmeyer que contiene: 0,5 ml de HCl, 0,5 ml de NaI y 0,5 ml de almidón, se homogeniza la muestra así preparada y se valora con una disolución de tiosulfato sódico. El punto final de la valoración se alcanza cuando la muestra que inicialmente presenta un color azul se vuelve transparente.

Se realizan valoraciones a distintos tiempos de reacción, anotando el tiempo transcurrido y el volumen de tiosulfato sódico consumido.

Esta valoración se ha realizado a distintas concentraciones de hipoclorito sódico, manteniéndose en todas ellas las mismas condiciones experimentales: la concentración deencilamina, la fuerza iónica y la concentración de ácido necesaria para que la amina se encuentre protonada, siendo el volumen total del medio de reacción 15 ml. Para mantener la fuerza iónica constante se ha utilizado una disolución de perclorato sódico.

Los resultados obtenidos en las valoraciones yodométricas para la reacción de descomposición de N-clorobencilamina se recogen en la Tablas 3.2.1-18.

Tabla 3.2.1-18: Resultados obtenidos en las valoraciones yodométricas para la reacción bencilamina con hipoclorito sódico. T=25 °C, I=0,5 M, [HClO₄]=0,1 M, [Bencilamina]=0,2 M.

[ClO ⁻] = 5x10 ⁻⁴ M		[ClO ⁻] = 10 ⁻³ M		[ClO ⁻] = 3x10 ⁻³ M		[ClO ⁻] = 5x10 ⁻³ M	
t/10 ³ s	V(S ₂ O ₃ ²⁻)/ml	t/10 ³ s	V(S ₂ O ₃ ²⁻)/ml	t/10 ³ s	V(S ₂ O ₃ ²⁻)/ml	t/10 ³ s	V(S ₂ O ₃ ²⁻)/ml
0,0	0,99	0,0	1,75	0,0	4,01	0,0	6,39
0,60	0,98	0,66	1,64	0,72	3,95	1,02	6,12
1,68	0,97	1,80	1,56	3,00	3,80	3,00	5,85
4,02	0,86	4,08	1,54	5,04	3,60	4,74	5,53
5,82	0,84	5,82	1,51	6,60	3,44	6,48	5,42
7,92	0,84	8,82	1,43	8,94	3,25	8,76	5,05
62,46	0,26	62,46	0,44	62,64	0,81	62,46	1,15

La concentración de N-clorobencilamina presente en cada momento, se pueden calcular a partir de estos experimentos yodométricos realizando el siguiente cálculo:

$$(n^{\circ} \text{equiv.})_{\text{N-cloramina}} = (n^{\circ} \text{equiv.})_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$(V \times M)_{\text{N-cloramina}} = (V \times M \times 2)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$M_{\text{N-cloramina}} = 0,002 \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Se obtiene de este modo una relación entre la concentración de N-clorobencilamina en cada instante y el volumen de tiosulfato sódico consumido en cada valoración.

Los resultados de la Tabla 3.2.1-18 muestran que hay una disminución de la concentración del N-clorocompuesto con el tiempo. Si la reacción se ajustara a una cinética de orden uno con respecto a la concentración de bencilamina se podría obtener la constante de descomposición de orden uno para la N-clorobencilamina utilizando las siguientes ecuaciones:

$$[N - \text{cloramina}]_t = [N - \text{cloramina}]_0 e^{-k t}$$

$$\ln V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = (\ln [N - \text{cloramina}]_0 - \ln 0,002) - k t$$

En la Figura 3.2.1-26 se representa el logaritmo del volumen consumido de tiosulfato frente al tiempo observándose una buena relación lineal. Sin embargo, es necesario indicar que el porcentaje de reacción estudiado es muy pequeño por lo que no se puede concluir que la reacción sea de orden uno con respecto a la concentración de N-clorobencilamina; pero esta conclusión puede aceptarse como válida dado que para otras N-cloraminas, su descomposición en medio ácido sigue una cinética de orden uno. Esto nos permite calcular el tiempo de vida media, que pone de manifiesto que el proceso de descomposición es mucho más lento que el proceso de formación y, que un proceso no va a interferir en el comportamiento cinético del otro.

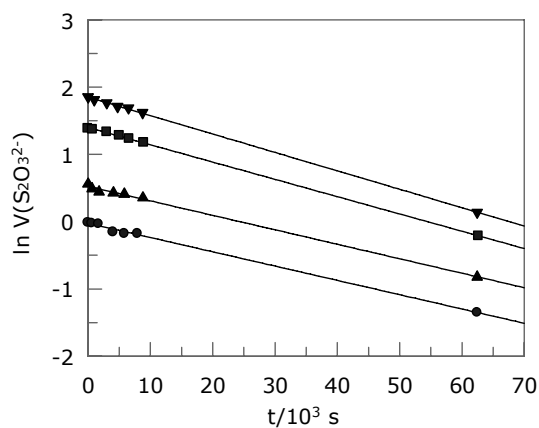


Figura 3.2.1-26: Estabilidad de la N-clorobencilamina formada a partir de ClO^- . $T=25^\circ C$, $I=0,5 \text{ M}$, $[Bencilamina]=0,2 \text{ M}$, $[HClO_4]=0,1 \text{ M}$. ● $[R-Cl]=0,0005 \text{ M}$, ▲ $[R-Cl]=0,001 \text{ M}$, ■ $[R-Cl]=0,003 \text{ M}$, ▼ $[R-Cl]=0,005 \text{ M}$

Los resultados de los valores de la pendiente obtenidos en el ajuste lineal para los datos de las Figura 3.2.1-26 se resumen en la Tabla 3.2.1-19.

Tabla 3.2.1-19: Valores de las pendientes obtenidas en el ajuste por regresión lineal para las representaciones de la Figura 3.2.1-26.

[ClO⁻]/M	Pdte./10⁻⁵
0,0005	2,12 ± 0,05
0,001	2,15 ± 0,05
0,003	2,57 ± 0,02
0,005	2,74 ± 0,02

$$k_{\text{descomp}} = (2,40 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 28881,13 \text{ s} = 8,02 \text{ h}$$

Discusión de resultados

Se ha estudiado la reacción de cloración de bencilamina con ClO⁻ en un intervalo de pH comprendido entre 5,77 y 11,95. Todas las experiencias cinéticas se han realizado con un gran exceso del compuesto nitrogenado frente al ClO⁻, pudiéndose aplicar la aproximación del estado estacionario en cada una de ellas; en estas condiciones, de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, se va a producir la transferencia de Cl⁺ desde el HOCl al grupo amino, produciéndose la ruptura del enlace O—Cl y la formación de un enlace N—Cl dando lugar a la formación de N-clorobencilamina.

Esta reacción es un ejemplo de reacción nucleófila sobre especies que poseen un átomo de Cl⁺ y que actúan como electrófilos. Para este tipo de reacciones de sustitución nucleófila se cumplen determinadas relaciones estructura-reactividad, algunas de ellas descritas en el capítulo 2, como pueden ser: la ecuación de Brönsted, la ecuación de Leffler, la relación de Hammett, la ecuación de Taft y, las relaciones de Swain-Scott o de Ritchie. Estas relaciones, en muchas ocasiones, ayudan a clarificar el camino a través del cual transcurre la reacción desde el estado de reactivos al estado de productos.

En este trabajo sólo se ha estudiado la reacción de bencilamina con ClO⁻ por lo que, al disponer de información para una única reacción no se pueden establecer relaciones estructura-reactividad exclusivamente con nuestros datos. Sin embargo, trataremos de comprobar si el resultado obtenido para la constante de velocidad es coherente con los resultados obtenidos para la reacción de otros compuestos nitrogenados, que también poseen un grupo amino primario, con HOCl o ClO⁻. Para ello es necesario recurrir a la utilización de valores bibliográficos.

En la bibliografía se han encontrado estudios cinéticos en los que se ha estudiado la reacción de oxidación de distintos compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario, secundario o terciario con HOCl o ClO⁻. En el capítulo 2, se ha realizado una revisión detallada de estos trabajos y se han presentado tres tablas de valores donde se recogen algunas de las constantes de velocidad bimoleculares para estos procesos. De estas tres tablas nos centraremos en la Tabla 2.4.3-3, que resume los resultados de los estudios cinéticos que han sido obtenidos por el grupo de Cinética Química de la Facultad de Química de la USC, ya que son datos de los que conocemos las condiciones experimentales en las que han sido obtenidos.

La relación de Brönsted es una de las primeras relaciones de energía libre que se han establecido para relacionar parámetros estructurales con la reactividad. Esta relación permite cuantificar la energía libre de un proceso a través de parámetros experimentales, en este caso la constante de velocidad, y nos da una idea del cambio de energía correspondiente al estado de transición relativo a los reactivos con el cambio en la constante de disociación del compuesto nitrogenado. La representación del logaritmo de la constante de velocidad k frente al pK_a que se muestra en la Figura 3.4.1-27, de los datos de la Tabla 2.4.3-3, permite comprobar el cumplimiento de la ecuación de Brönsted.

$$\log k = -\alpha pK + c$$

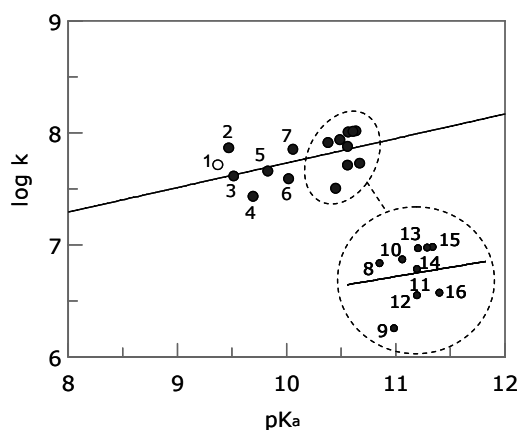


Figura 3.2.1-27: Representación de Brönsted de compuestos amino primarios (Tabla 2.4.3-3). (1:bencilamina, 2:etanolamina, 3:2-amino-1-butanol, 4:2-amino-2-metil-1-propanol, 5:ácido 2-aminobutírico, 6:ácido 3-aminobutírico, 7:ácido 3-aminoisobutírico, 8:4-amino-1-butanol, 9:tert-butilamina, 10:iso-butilamina, 11:ácido 4-aminobutírico, 12:sec-butilamina, 13:n-propilamina, 14:n-butilamina, 15:etilamina, 16:iso-propilamina).

En la Figura 3.2.1-27 aparece representada una línea de tendencia trazada considerando todos los valores recogidos en la Tabla 2.4.3-3; también se ha incluido en la representación el valor correspondiente a la reacción de la bencilamina con HOCl observando que este resultado es coherente con el obtenido para otros compuestos nitrogenados primarios ($pK_a=9,37$, $k=5,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Esta línea de tendencia indica que para la reacción de estos compuestos con HOCl se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la basicidad del compuesto nitrogenado.

Otra relación de energía libre descrita en el capítulo 2 es la relación de Taft. Esta relación permite caracterizar los efectos polares de una reacción.

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \Sigma \sigma^*$$

En donde:

- ρ es una medida de la sensibilidad de la reacción a los efectos polares y,
- σ^* es un parámetro característico de los sustituyentes y, es una medida de la capacidad de atracción de electrones por parte de estos, siendo el efecto puramente polar ya que este se transmite a través de la cadena alifática.

Hall²⁰⁶ tomando como punto de partida la ecuación de Taft ha establecido una dependencia lineal entre los valores de pK_a y los parámetros polares de Taft (σ^*), para un amplio conjunto de aminas primarias, secundarias y terciarias. La dependencia lineal obtenida para cada conjunto ha sido:

$$\text{Aminas primarias : } pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$$

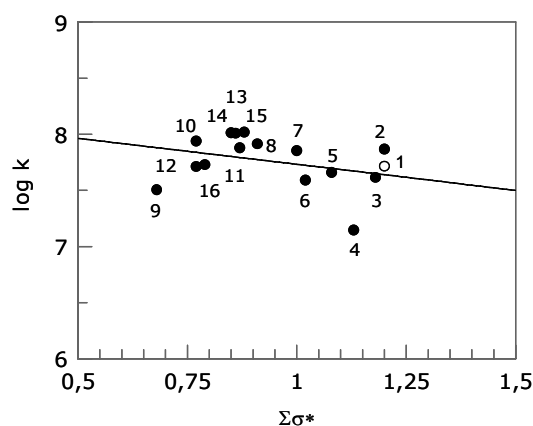
$$\text{Aminas secundarias : } pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas terciarias : } pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$$

Se ha comprobado que numerosos compuestos cumplen las tendencias marcadas por Hall para cada grupo, por lo que estas relaciones lineales pueden ser utilizadas para determinar el valor del parámetro de Taft conocido el pK_a del compuesto nitrogenado para el cual no se dispone de un valor bibliográfico y, haciendo uso de ello, en la Tabla 3.2.1-20 se recogen los valores obtenidos para $\Sigma \sigma^*$ de aquellos compuestos con un grupo amino primario de la Tabla 2.4.3-3 para los que no se ha encontrado un valor bibliográfico.

Tabla 3.2.1-20: Valores del parámetro $\Sigma\sigma^*$ calculado para diferentes compuestos nitrogenados.

Compuesto nitrogenado	pK _a	$\Sigma\sigma^*$
Etanolamina	9,47	1,20
Ácido 2-aminobutírico	9,83	1,08
Ácido 3-aminobutírico	10,06	1,00
Ácido 4-aminobutírico	10,02	1,02
4-amino-1-butanol	10,38	0,91
2-amino-1-butanol	9,516	1,18
2-amino-2-metil-1-propanol	9,694	1,13

**Figura 3.2.1-28:** Representación de Taft log k vs. $\Sigma\sigma^*$. (1:bencilamina, 2:etanolamina, 3:2-amino-1-butanol, 4:2-amino-2-metil-1-propanol, 5:ácido 2-aminobutírico, 6:ácido 3-aminobutírico, 7:ácido 3-aminoisobutírico, 8:4-amino-1-butanol, 9:tert-butilamina, 10:iso-butilamina, 11:ácido 4-aminobutírico, 12:sec-butilamina, 13:n-propilamina, 14:n-butilamina, 15:etilamina, 16:iso-propilamina).

En la Figura 3.2.1-28 se muestra la representación de Taft para los compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario de la Tabla 2.4.3-3 y, para los compuestos de la Tabla 3.2.1-20. En esta representación se ha incluido el valor correspondiente a la bencilamina ($\Sigma\sigma^* = 1,2$) y, se ha realizado un único ajuste lineal considerando todos los compuestos excepto la bencilamina, ya que los valores de las constantes de velocidad para estos compuestos son todos del mismo

orden de magnitud; el valor de la pendiente obtenida $\rho = -0,5 \pm 0,4$ es relativamente pequeño comparado con los obtenidos para otras reacciones similares, lo que nos indica que esta reacción es poco susceptible a la polaridad de los sustituyentes de los compuestos nitrogenados representados. Se puede observar que el punto referido a la bencilamina no se desvía del conjunto de datos representados.

Otras relaciones de energía libre para reacciones nucleofílicas y que se podrían utilizar para justificar el mecanismo propuesto son las relaciones de Swain-Scott y de Ritchie.

Ecuación de Swain-Scott:

$$\log k = s n + \text{constante}$$

Donde n es un parámetro que indica la nucleofilia del reactivo, en nuestro caso de la amina, y s representa la susceptibilidad del electrófilo frente a la sustitución nucleófila.

Ecuación de Ritchie:

$$\log k = N_+ + \text{constante}$$

Siendo N_+ un parámetro característico del nucleófilo, es una medida de alguna propiedad física importante intrínseca al nucleófilo.

En las Figuras 3.2.1-29 y 30 se muestran las representaciones correspondientes a las ecuaciones de Swain-Scott y de Ritchie, en las que se ha representado la línea de tendencia obtenida de acuerdo con las expresiones matemáticas en cada caso, considerando todos los valores salvo el correspondiente a la bencilamina ($n=5,04$ y $N_+=6,20$). Se puede observar que en la representación de estas dos ecuaciones se han incluido muy pocos compuestos de la Tabla 2.4.3-3, debido a que no se han encontrado valores bibliográficos del parámetro n ó bien N_+ .

En ambos casos se ha observado una buena linealidad y el valor obtenido para la constante de velocidad para la formación de N-clorobencilamina con HOCl, a pesar de ser el que más se desvía de esta linealidad, es coherente con los valores para la velocidad de formación de otras N-cloraminas que poseen un grupo amino primario.

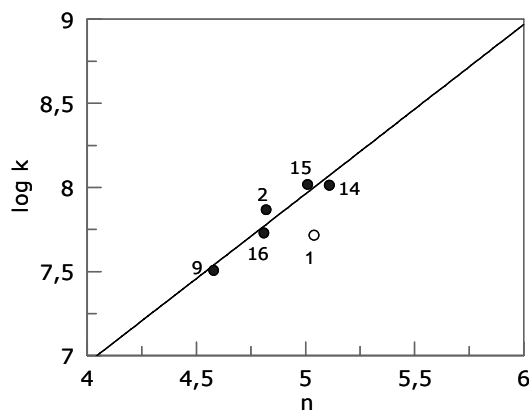


Figura 3.2.1-29: Representación de Swain-Scott. (1:bencilamina, 2:etanolamina, 9:tert-butilamina, 14:n-butilamina, 15:etilamina, 16:iso-propilamina).

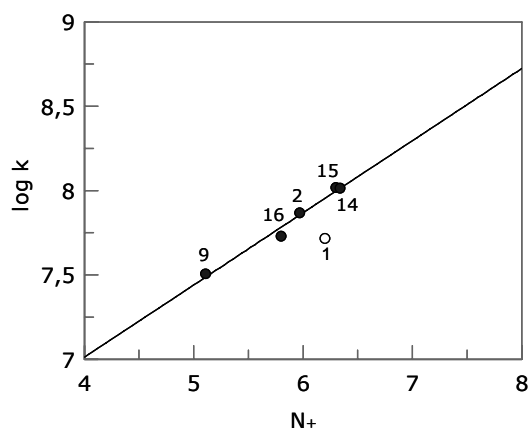
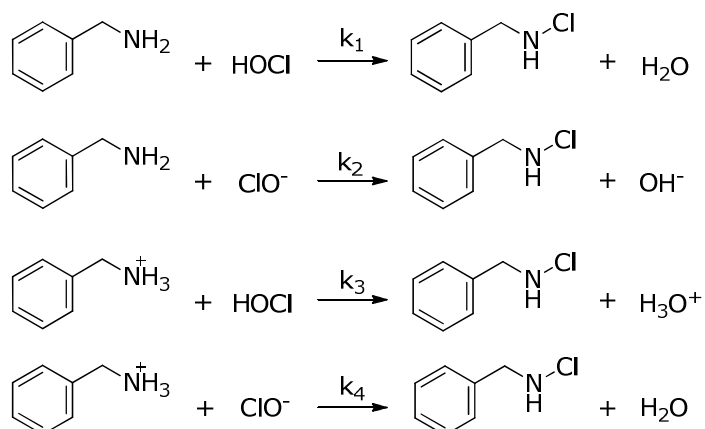


Figura 3.2.1-30: Representación de Ritchie. (1:bencilamina, 2:etanolamina, 9:tert-butilamina, 14:n-butilamina, 15:etilamina, 16:iso-propilamina).

La pendiente obtenida en el ajuste por mínimos cuadrados de los valores de $\log k_{\text{HOCl}}$ vs. n , representación de Swain-Scott, es $s=(1,0 \pm 0,2)$. Se puede decir que este valor coincide con el valor estimado por Swain-Scott para reacciones nucleófilas con aminas ($s=0,6-1,2$), teniendo en cuenta las distintas fuentes de las que se han tomado los valores de k para estos compuestos nitrogenados. Sin embargo, a pesar de la buena correlación obtenida en la representación de Ritchie, $r = 0,9899$, el valor de la pendiente obtenida en el ajuste por mínimos cuadrados, $(0,4 \pm 0,03)$ se desvía considerablemente del valor estimado (pendiente=1).

Para esta reacción de formación de N-clorobencilamina a partir de la reacción de bencilamina con HOCl, en el apartado de mecanismo, se han propuesto inicialmente cuatro posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción, resultado de la combinación de cuatro posibles especies que podrían estar presentes en el medio de reacción:



De estas cuatro posibles etapas sólo dos de ellas, la reacción entre las dos especies neutras (k_1) o entre las dos especies iónicas (k_4), son las únicas que permiten interpretar los resultados experimentales obtenidos. En principio, como se ha indicado en párrafos anteriores estas dos etapas serían indistinguibles cinéticamente. Sin embargo, a partir de las experiencias realizadas en el estudio de la influencia de la temperatura y, considerando los cálculos realizados para obtener las energías de activación para cada una de las etapas, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, parecen indicar que para esta reacción la etapa determinante de la velocidad de reacción más probable es aquella en la que reaccionan las dos especies neutras, ya que en este caso la barrera energética es aproximadamente 2,4 veces menor.

Etapas 1: $k_1 = (5,2 \pm 0,2) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \Rightarrow E_a = (29,7 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

Etapas 4: $k_4 = (7,6 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \Rightarrow E_a = (70,5 \pm 0,9) \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

En la bibliografía se han encontrado diferentes trabajos cinéticos en los que se ha estudiado la reacción de diferentes compuestos nitrogenados con HOCl, por lo que se ha realizado una revisión detallada de estos trabajos (capítulo 2). En todos ellos se han observado los mismos resultados (orden uno con respecto al HOCl, orden uno con respecto al compuesto nitrogenado, dependencia de la constante de velocidad de segundo orden con el pH pasando por un máximo...) y se

propone un mecanismo de reacción que permite justificar estos hechos, en el que la etapa determinante es la reacción entre las dos especies moleculares o bien entre las dos especies iónicas ya que estas etapas son indistinguibles cinéticamente.

Con el fin de poder discernir entre ambas etapas evalúan los parámetros de activación para ambos procesos realizando el estudio de la influencia de la temperatura a un determinado pH y, el cálculo de la constante de velocidad de segundo orden lo realizan considerando que las constantes de ionización son independientes de la temperatura.

Los autores consideran que no hay ningún parámetro cinético que permita distinguir ambos procesos y proponen que la reacción ha de transcurrir a través de un estado de transición cíclico asistido por al menos una molécula de agua.

A diferencia de estos trabajos, en los resultados del estudio de la reacción de cloración de bencilamina con HOCl presentados, el estudio de la influencia de la temperatura se ha realizado a cuatro temperaturas en un rango de pH entre 5,7 y 12, pudiendo construirse el perfil de la variación de la constante de velocidad con el pH. En la Figura 3.2.1-23, en donde se muestra esta dependencia del pH con la temperatura, también se observa un desplazamiento del valor del pH correspondiente al máximo de la constante de velocidad con la temperatura lo que está de acuerdo con el hecho de que las constantes de ionización dependen de la temperatura.

$$\text{pH}_{\text{max}} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$$

Este hecho se ha tenido en cuenta en el cálculo de las constantes de velocidad de orden dos para cada una de las etapas propuestas (Tabla 3.2.1-15) a partir de las cuales se han obtenido los parámetros de activación en cada caso (Tabla 3.2.1-16 y 3.2.1-17).

De acuerdo con esto, si se comparan los valores obtenidos para las dos etapas cinéticamente indistinguibles (molecular e iónica), los valores correspondientes a la energía de activación y a los parámetros del estado de transición, parecen indicar que el mecanismo de reacción deberá transcurrir de forma más probable a través de la reacción entre las especies moleculares dado que son las que presentan una menor barrera energética.

Para poder determinar las características del estado de transición de una reacción More O'Ferrall desarrolló un modelo de diagrama en el que se establece para una reacción concertada todas las posibles configuraciones del estado de

transición que variarán entre dos situaciones límite que correspondería a la reacción por etapas. Las mejoras realizadas por Jencks, a este modelo inicial basado en las reacciones de eliminación, han permitido incorporar parámetros basados en las relaciones de energía libre y extender el uso de estos diagramas a cualquier otra reacción. Estos diagramas, conocidos como diagramas de Jencks y More O'Ferrall, son representaciones bidimensionales de la energía libre involucrada en la reacción objeto de estudio y son muy útiles para discutir efectos estructurales de la geometría del estado de transición, para procesos que tienen lugar por etapas o para procesos concertados.

De forma cualitativa, para la reacción de cloración de la bencilamina con HOCl el diagrama de Jencks y More O'Ferrall sería un diagrama en el que los vértices inferior izquierdo y superior derecho se representen respectivamente los estados energéticos correspondientes a reactivos y productos y, en los vértices restantes se representarían intermedios de reacción inestables, Figura 3.2.1-31.

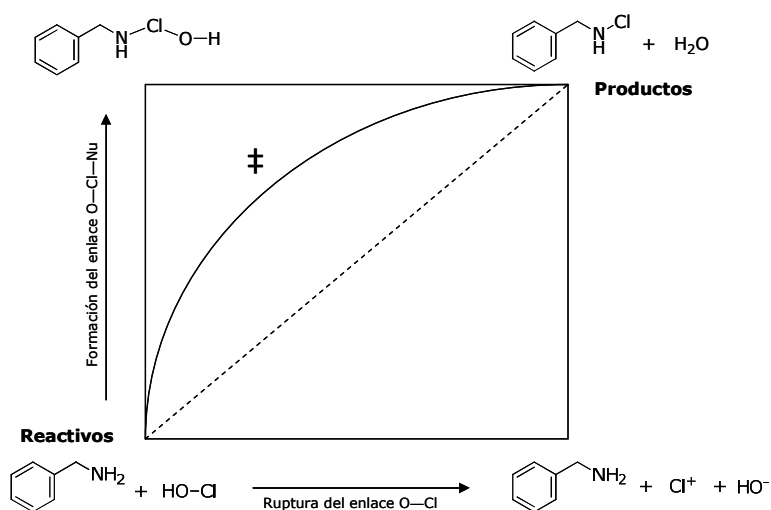
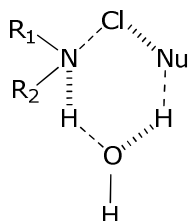


Figura 3.2.1-31: Diagrama de Jencks y More O'Ferrall para la reacción de formación de N-clorobencilamina con HOCl.

De acuerdo con los resultados experimentales el mecanismo de reacción que se ha propuesto es un mecanismo concertado a través de un estado de transición en el que se produce el ataque nucleofílico del N del compuesto nitrogenado sobre el átomo de Cl del HOCl, la formación de este complejo está favorecido por la presencia de una molécula de agua. El posible esquema para el estado de transición sería:



Este estado de transición cíclico, concertado y asistido por una molécula de agua coincide con el propuesto en la bibliografía por distintos autores para reacciones de oxidación de aminas con HOCl. Los autores para este tipo de reacciones, proponen la formación rápida de un complejo activado a través de especies moleculares mediante el par electrónico libre del átomo de nitrógeno de la amina, este estado de transición sería difícil de alcanzar si la reacción tuviera lugar entre especies iónicas.

La localización del estado de transición, de forma cuantitativa, suele realizarse con la ayuda de los valores de la pendiente, α , de la relación de Brönsted, como medida de la extensión de la transferencia protónica y del índice de Leffler, α_{LG} , para la ruptura del enlace O—Cl.

Estas suposiciones han sido apoyadas por cálculos teóricos realizados por Ángeles Peña²⁵³, utilizando el programa Gaussian03 y el método DFT, tanto para tratar de diferenciar entre los dos posibles caminos de reacción cinéticamente indistinguibles como para tratar de investigar el posible estado de transición. Así, para intentar diferenciar entre las dos posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción que son cinéticamente indistinguibles, reacciones entre las dos especies neutras o las dos especies iónicas, se optimizaron las estructuras de las especies neutras e iónicas utilizando el funcional B3LYP y utilizando la base 6-311++G**. Para intentar aproximarnos a las condiciones experimentales, los cálculos se han realizado utilizando agua como disolvente, tratando el medio como un continuo gracias al modelo IEFPCM (Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model). Estos cálculos indican que de las dos posibles situaciones energéticas iniciales, la correspondiente a la reacción entre las especies neutras es más favorable siendo la diferencia energética entre ambas:

$$\Delta E = E(\text{RNH}_2 + \text{HOCl}) - E(\text{RNH}_3^+ + \text{ClO}^-) = 36,41 \text{ KJ/mol}$$

Para realizar estos cálculos se ha supuesto además que en ambos casos el estado de transición es el mismo, así como el estado final de productos.

²⁵³ Cálculos realizados por A. Peña Gallego, Profesora Titular en el Dpto. Química-Física, F. Química, USC.

Este resultado permite confirmar los cálculos para la energía de Gibbs correspondiente al estado de transición que se puede obtener a partir de la entalpía y entropía del estado de transición, obtenidas a partir de la ecuación deducida de aplicar la teoría del estado de transición, para cada una de las etapas, Tabla 3.2.1-17.

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$$

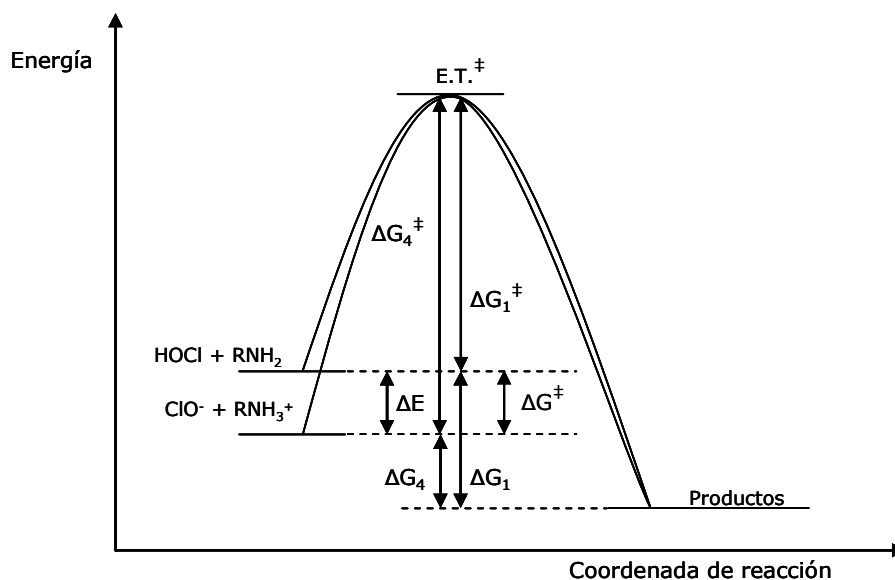
Así, a 25 °C, las energías de Gibbs para el estado de transición para cada una de las etapas 1 y 4, que son indistinguibles cinéticamente serán;

Etapla 1: $\Delta G_1^{\ddagger} = 28,98 \text{ kJ/mol}$

Etapla 4: $\Delta G_4^{\ddagger} = 39,59 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta G_4^{\ddagger} - \Delta G_1^{\ddagger} = 10,61 \text{ kJ/mol}$$

De acuerdo con estos cálculos, se podría construir de forma cualitativa un perfil de energía para la reacción que ha sido objeto de estudio.



En este diagrama cualitativo se puede observar que los cálculos teóricos parecen confirmar las estimaciones de energía obtenidas a partir de los resultados experimentales, esto es la diferencia energética entre los estados de reactivos (ΔE)

y la diferencia de energía de Gibbs del estado de transición para cada una de las etapas (ΔG^\ddagger) son del mismo orden de magnitud en ambos casos, permitiendo suponer que la etapa determinante para la velocidad de reacción entre la bencilamina y el HOCl es la etapa en la que intervienen las dos especies neutras, ya que la barrera energética en este caso es menor.

Por otra parte, para intentar investigar cómo puede ser el estado de transición para esta reacción y considerando la información bibliográfica para reacciones similares, se han propuesto dos modelos de estructura para el posible estado de transición: una estructura caracterizada por la formación de un ciclo de 4 átomos y otra en la que, gracias a la participación de una molécula de agua del medio, se formaría un ciclo de 6 átomos en el estado de transición. En estos casos, los cálculos se han realizado con el funcional B3LYP, utilizando la base 6-31G* y en fase gas. Los resultados obtenidos muestran que la reacción entre la bencilamina y el HOCl transcurre a través de un estado de transición en el que interviene una molécula de agua, es decir, la estructura de un estado de transición cíclico de 6 átomos es más estable que el estado de transición cíclico de 4 átomos.

$$\Delta E.T^\ddagger = (E.T^\ddagger)_{\text{ciclo } 6} - (E.T^\ddagger)_{\text{ciclo } 4} = 81,58 \text{ KJ/mol}$$

En los estudios cinéticos encontrados en la bibliografía^{41,23,254}, para la reacción de compuestos nitrogenados con un grupo amino primario con HOCl, proponen un estado de transición a través de una estructura cíclica en la que interviene una molécula de agua. Sin embargo, estos estudios cinéticos no están apoyados con cálculos teóricos; sólo se ha encontrado un estudio teórico²⁵⁵, publicado en el 2010, para la reacción de amoníaco con HOCl.

En este estudio, realizado por Rayson, sobre el mecanismo de reacción entre el amoníaco y el HOCl se ha encontrado que la inclusión de moléculas de agua en el estado de transición reduce la barrera energética, en reacciones que implican la transferencia de un átomo de hidrógeno entre moléculas. No obstante conviene indicar que en este estudio teórico se considera que la reacción tiene lugar únicamente entre las especies neutras, esto es, no se considera la posibilidad de que la reacción también pueda tener lugar a través de la reacción entre las dos especies iónicas, experimentalmente se ha encontrado que ambas etapas son indistinguibles cinéticamente.

En resumen, se ha estudiado la reacción de formación de N-clorobencilamina con HOCl comprobándose que el comportamiento es similar al de

²⁵⁴ M. Deborde, Urs von Gunte, Water Research, 42, 13-51 (2008).

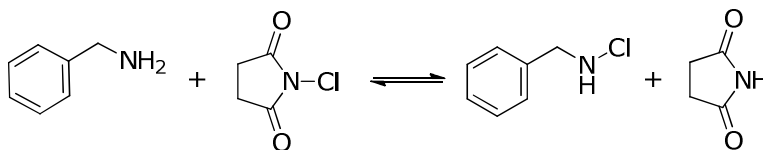
²⁵⁵ M. S. Rayson, M. Altarawneh, J. C. Mackie, E. M. Kennedy, B. Z. Dlugogorski, J. Phys. Chem. A, 114, 2597-2606 (2010).

otras reacciones de aminas con HOCl siendo los aportes de mayor interés realizados en este trabajo:

- un cálculo más detallado de los parámetros de activación que han permitido apoyar que la reacción transcurre a través del mecanismo molecular,
- un cálculo teórico de las energías para los posibles estados de transición, que justifican teóricamente la diferencia de energía entre los dos mecanismos cinéticamente indistinguibles y,
- estos mismos cálculos teóricos permiten confirmar que la presencia de una molécula de agua estabiliza la estructura del complejo activado y disminuye significativamente la barrera de energía potencial.

3.2.2-REACCIÓN DE CLORACIÓN CON N-CLOROSUCCINIMIDA (NCS)

Un segundo proceso de cloración que se ha estudiado es la reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida, en la cual se produce un intercambio de cloro para formar N-clorobencilamina y succinimida, de acuerdo con la reacción:



En el informe bibliográfico (capítulo 2, apartado 2.4.3.1) se ha indicado las características de la N-clorosuccinimida, destacando su utilización como reactivo para reacciones de sustitución electrofílica y sobre todo su utilización como reactivo para la adición de cloro a compuestos orgánicos.

Los objetivos del estudio cinético realizado han sido:

- estudiar la influencia que ejercen las condiciones experimentales sobre la velocidad de reacción,
- obtener la ecuación de velocidad experimental,
- proponer un mecanismo de reacción consistente con los resultados experimentales
- estimar la estabilidad de la N-clorobencilamina formada y,
- estudiar la reacción de hidrólisis de la N-clorosuccinimida.

Para la realización de los experimentos programados, para alcanzar los objetivos propuestos, ha sido necesario preparar una serie de reactivos y la utilización de un instrumental que se indica a continuación.

Reactivos

Se han preparado las siguientes disoluciones siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 3.1.1.

- o Disolución de N-clorosuccinimida (NCS): la disolución de NCS se ha preparado a diario a partir del producto comercial recrystalizado.
- o Disolución de bencilamina 0,2 M.
- o Disolución de perclorato sódico 2 M.

- Disoluciones reguladoras: para controlar el pH del medio se han empleado distintas disoluciones reguladoras de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ y de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$.
- Disolución de 4-metilbencilamina 0,2 M.

Instrumental

Se han utilizado los siguientes equipos descritos en el apartado 3.1.2.

- Espectrofotómetro de flujo detenido: con mezclado asimétrico, se ha utilizado para realizar el seguimiento de la reacción.
- Termostato.
- pH-metro.
- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para realizar los estudios previos.

Selección de la longitud de onda

Se ha realizado un estudio espectrofotométrico previo consistente en la obtención de los espectros de cada una de las especies que intervienen en la reacción y, en el espectro resultante de la mezcla de reacción.

Este estudio ha permitido comprobar que se produce un importante aumento de la absorbancia en la mezcla de reacción, en el rango de longitudes de onda entre 200 y 300 nm, obteniéndose unos valores de absorbancia que son mayores que la suma de las absorbancias de los reactivos separados lo cual nos indica que se ha producido una reacción y, nos ha permitido poder elegir una longitud de onda adecuada para el seguimiento de la reacción. En este caso se ha elegido la longitud de onda de 240 nm, ya que se ha comprobado que era idónea para el seguimiento de la reacción al producirse un incremento de la absorbancia suficientemente grande para que la reacción pudiese ser seguida adecuadamente.

Se han realizado también espectros de las disoluciones reguladoras y, del NaClO_4 comprobándose que en el intervalo de 200 a 400 nm no presentan una absorción significativa.

En la Figura 3.2.2-1, se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos para cada uno de los reactivos y para la mezcla de reacción realizados entre 200 y 400 nm.

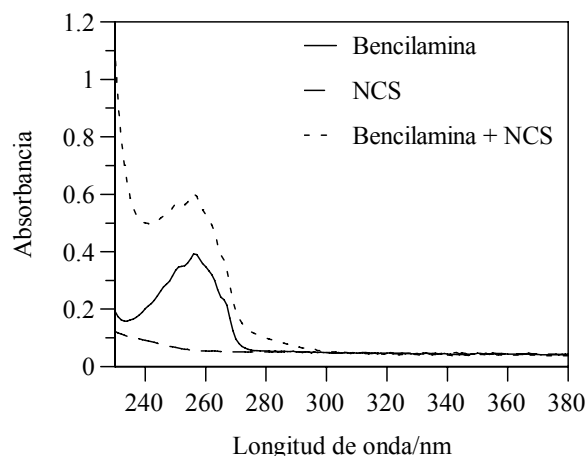


Figura 3.2.2-1: Espectro de absorción UV-Vis. T=25 °C, [NCS]= 2×10^{-4} M, [Bencilamina]= 2×10^{-3} M.

Preparación de las mezclas de reacción

Todos los estudios se han realizado bajo condiciones de aislamiento, utilizando la bencilamina como reactivo en exceso con respecto al agente clorante. La concentración de amina ha sido al menos 10 veces superior a la concentración de N-clorosuccinimida en todos los casos, lo que ha permitido realizar la aproximación de que su concentración permaneciera prácticamente constante en el transcurso de la reacción.

Ecuación de velocidad

Los estudios bibliográficos muestran que la ecuación cinética para reacciones de transferencia de halógenos en disolución acuosa es función de las especies implicadas en la reacción. De modo general, la ecuación cinética para la reacción de cloración de bencilamina con N-clorosuccinimida podría responder a una expresión del tipo:

$$v = -\frac{d[\text{NCS}]}{dt} = \frac{d[\text{N-clorobencilamina}]}{dt} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{NCS}]^b [\text{H}^+]^c$$

Teniendo en cuenta que la concentración de bencilamina se mantiene prácticamente constante, y en exceso respecto a la concentración de NCS, se podría incluir la concentración de amina en una constante de velocidad (k_{obs}). Por otra parte, el término $[\text{H}^+]$ también podría incluirse en k_{obs} ya que en las experiencias realizadas se han utilizado disoluciones reguladoras que han permitido

mantener el pH constante durante la reacción. Considerando esto, la ecuación anterior para la velocidad de reacción se podría escribir de la forma:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NCS}]^b$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{H}^+]^c$$

Orden de reacción con respecto a la NCS

Estudios previos de reacciones de cloración de aminas primarias con N-clorosuccinimida indican que la reacción es de orden uno con respecto al agente clorante. Es de esperar que la reacción de cloración de bencilamina con N-clorosuccinimida también sea de orden uno con respecto a la N-clorosuccinimida. La comprobación de este comportamiento se ha realizado ajustando los datos experimentales absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno.

$$\ln[\text{NCS}]_t = \ln[\text{NCS}]_0 - k_{\text{obs}} t$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la relación existente entre la absorbancia y la concentración, a través de la ley de Lambert-Beer, se pueden expresar las concentraciones en función de la absorbancia y, la ecuación integrada de orden uno queda de la forma:

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

donde A_0 es la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t y, A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

La representación $\ln(A_t - A_{\text{inf}})$ frente al tiempo t , permite comprobar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de N-clorosuccinimida dado que se obtiene una línea recta, a partir de cuya pendiente se calcula la constante de velocidad experimental (k_{obs}).

El software incluido en los programas de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido, ajusta los datos de absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

El ajuste de los datos experimentales a esta ecuación permite determinar el valor de k_{obs} .

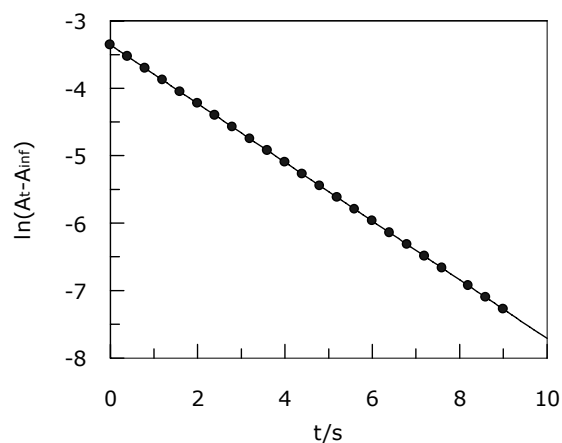


Figura 3.2.2-2: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno con respecto a la NCS. $\lambda=240$ nm, $I=0,5$ M, $T=25$ °C, $[NCS]=10^{-4}$ M, $[Bencilamina]=10^{-3}$ M, $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]=0,025$ M. ($A_{\infty} = A_{inf}$)

En este trabajo los datos absorbancia-tiempo se ajustarán utilizando la ecuación integrada de orden uno en su forma exponencial, procurando en todos los casos que los datos experimentales cubran por lo menos cinco tiempos de vida media (porcentaje de reacción estudiado > 96,9 %).

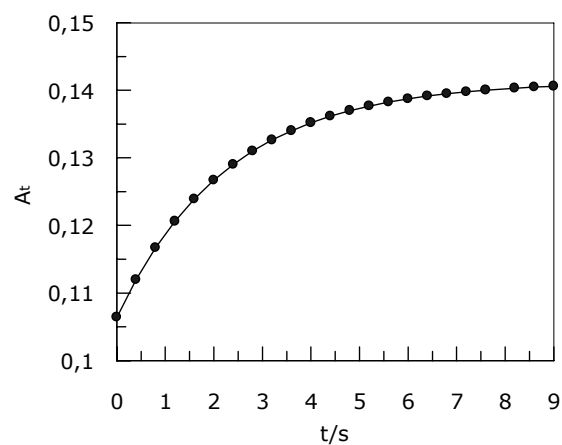


Figura 3.2.2-3: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación exponencial de orden uno con respecto a la NCS. $\lambda=240$ nm, $I=0,5$ M, $T=25$ °C, $[NCS]=10^{-4}$ M, $[Bencilamina]=10^{-3}$ M, $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]=0,025$ M.

Orden de reacción respecto a la bencilamina

Se ha estudiado el efecto de la concentración de amina sobre la constante de velocidad, en medio ácido. Para ello se han realizado repetidas experiencias en las que lo único que se variaba era la concentración de bencilamina, manteniéndola siempre en exceso con respecto a la NCS y, realizando toda la serie de experiencias con las mismas concentraciones de N-clorosuccinimida, de H^+ , a la misma temperatura y con la misma fuerza iónica. La reacción se ha llevado a cabo utilizando una disolución tampón de fosfato ácido, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, con el fin de que el pH del medio permaneciera constante durante la reacción, obteniéndose con esta disolución un pH en el medio de reacción de 6,82.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.2-1; permiten comprobar que la constante de velocidad (k_{obs}) aumenta al aumentar la concentración de bencilamina.

Tabla 3.2.2-1 -: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=240\text{ nm}$, $[\text{Disol.Reguladora}]_T=0,1\text{ M}$, $[\text{NCS}]=10^{-4}\text{ M}$, $I=0,5\text{ M}$.

[Bencilamina]/M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	pH
0,0010	$1,06 \pm 0,04$	1060 ± 40	6,72
0,00325	$3,7 \pm 0,1$	1138 ± 31	6,79
0,0055	$7,3 \pm 0,2$	1327 ± 36	6,86
0,00775	$9,5 \pm 0,3$	1226 ± 39	6,89
0,010	$11,6 \pm 0,3$	1160 ± 30	6,85

Dado que en estas series de experiencias el pH ha permanecido constante, la ecuación de la constante de velocidad, k_{obs} , puede escribirse de la forma

$$pH = \text{cte} \Rightarrow [H^+] = \text{cte} \Rightarrow k_{obs} = k_{2nd} [Bencilamina]^a$$

$$k_{2nd} = k [H^+]^c$$

$$\log k_{obs} = \log k_{2nd} + a \log [Bencilamina]$$

En la Figura 3.2.2-4 se representa la constante k_{obs} frente a la concentración de bencilamina. Si el orden de reacción con respecto a la concentración de bencilamina es $a=1$, esta representación de acuerdo con las

ecuaciones anteriores tiene que ser lineal. En la figura se observa que se cumple esta relación lineal demostrándose así que el orden de reacción con respecto a la concentración de bencilamina es $a=1$ y, a partir de la pendiente de esta representación se puede calcular el valor de k_{2nd} .

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos representados en la Figura 3.2.2-4, conduce a los siguientes resultados: ordenada en el origen compatible con cero, $(0,0 \pm 0,5)$, un valor de la pendiente de $(1,19 \pm 0,08) \times 10^3$ y un coeficiente de correlación de 0,9939.

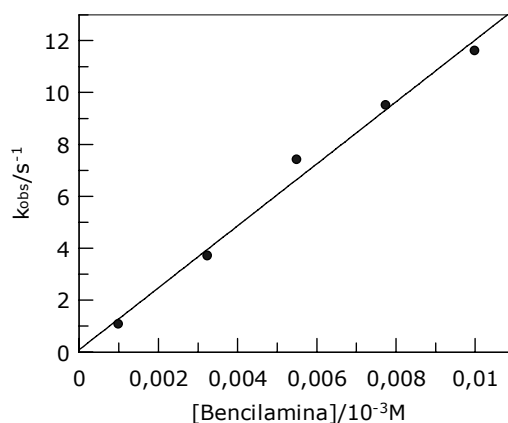


Figura 3.2.2-4: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=240\text{ nm}$, $[\text{NCS}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Disol. Reguladora}]_T=0,1\text{ M}$, $I=0,5\text{ M}$, $\text{pH}_m=6,82$.

Podría realizarse también una representación logarítmica, a partir de cuya pendiente calcularíamos el orden y de la ordenada en el origen la constante k_{2nd} . El ajuste por mínimos cuadrados ha permitido obtener los siguientes resultados: un valor para la ordenada en el origen de $(3,2 \pm 0,1)$, un valor para la pendiente de $(1,06 \pm 0,04)$ y un coeficiente de correlación $r = 0,9975$.

Todas las experiencias cinéticas, tanto en esta serie de experimentos como en el resto del trabajo, se han repetido entre seis y nueve veces. En la Tabla 3.2.2-2, se muestra la reproducibilidad de los resultados obtenidos en cada una de las experiencias cinéticas de esta serie.

Tabla 3.2.2-2: Reproducibilidad de los resultados cinéticos. Influencia de la concentración de bencilamina. T=25 °C, λ =240 nm, I=0,5 M, [NCS]= 10^{-4} M, [Disol. Reguladora]_T=0,1 M, pH_m=6,82.

Nº Exp.	[B]= 10^{-3} M		[B]= $3,25 \times 10^{-3}$ M		[B]= $5,5 \times 10^{-3}$ M		[B]= $7,75 \times 10^{-3}$ M		[B]= 10^{-2} M	
	pH=6,72		pH=6,79		pH=6,86		pH=6,89		pH=6,85	
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%
1	1,063	0,21	3,552	3,55	7,213	1,93	9,44	0,61	11,93	2,50
2	1,064	2,99	3,618	1,76	6,239	0,72	10,02	5,49	11,82	1,55
3	1,03	5,58	3,703	0,55	7,408	4,10	9,54	0,44	11,13	4,38
4	1,121	4,12	3,764	2,20	7,657	0,44	9,572	0,78	11,36	2,41
5	1,018	1,24	3,823	3,80	7,323	2,47	9,139	3,78	11,95	2,66
6	1,075	0,20	3,637	1,24	7,537	4,91	9,277	2,33	11,63	0,08
7					6,994	1,93			11,62	0,17
8									11,68	0,34
$\overline{k_{\text{obs}}}$	1,06		3,7		7,4		9,5		11,6	
s	0,03		0,1		0,2		0,3		0,3	

$$\% = \left| \left(\overline{k_{\text{obs}}} - k_{\text{obs}} \right) \times 100 / \overline{k_{\text{obs}}} \right|$$

Lo más habitual ha sido que todos los valores se mantuvieran en el intervalo del 3 %. En los casos en los que fuesen mayores del 6%, esa experiencia ha sido rechazada y se ha repetido en su totalidad.

En las siguientes figuras se muestran algunos ejemplos de cómo se distribuyen los valores experimentales obtenidos en la repetición de cada experimento.

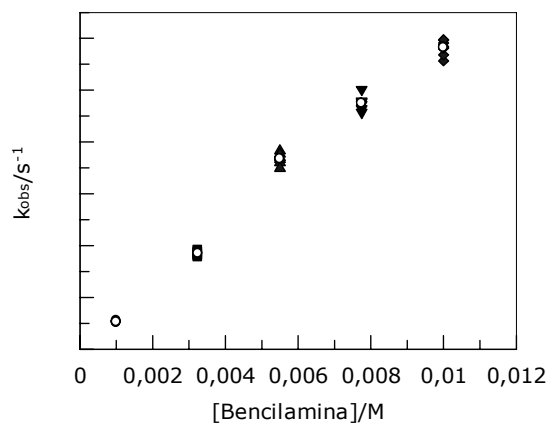


Figura 3.2.2-5: Distribución de los datos obtenidos al repetir un experiencia. (Datos de la Tabla 3.2.2-2) ○ Valores medios.

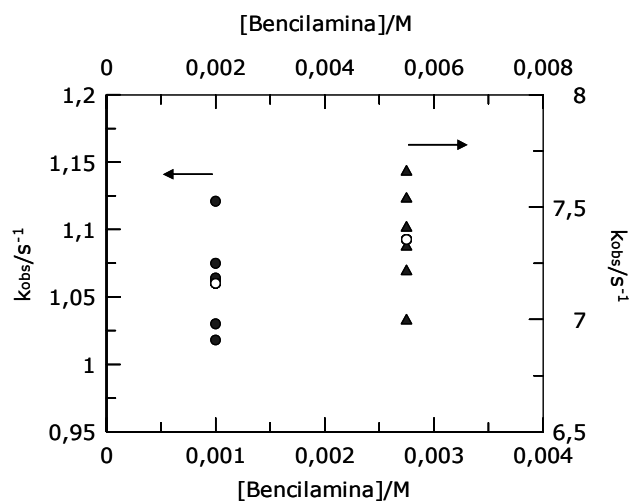


Figura 3.2.2-6: Distribución de los datos obtenidos al repetir un experiencia. (Datos de la Tabla 3.2.2-2). ● [Bencilamina]=0,001 M, ▲ [Bencilamina]=0,0055 M ○ Valores medios.

Influencia del pH a 25 °C

Se ha estudiado la influencia del pH sobre la constante de velocidad para la reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida, en un intervalo de pH comprendido entre 5,8 y 11,45, a 25 °C, utilizando diferentes disoluciones amortiguadoras para alcanzar el pH deseado. En todas las series de experiencias se ha mantenido la fuerza iónica constante, al igual que las concentraciones de NCS,

de bencilamina y la concentración de la disolución tampón. En todos los casos la concentración de bencilamina ha sido 10 veces superior a la concentración de NCS.

Los valores de las constantes de velocidad que se han obtenido a los distintos valores de pH estudiados, se muestran en la Tabla 3.2.2-3.

Tabla 3.2.2-3: Influencia del pH sobre la constante de velocidad. $\lambda=240$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{Disol. Reguladora}]_T=0,1$ M, $[\text{Bencilamina}]=10 \times [\text{NCS}]$.

Disol. Reguladora	[NCS]/M	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	10^{-4}	5,84	$0,101 \pm 0,001$	-0,99	101 ± 1
		6,48	$0,433 \pm 0,007$	-0,36	433 ± 7
		7,09	$1,86 \pm 0,03$	0,27	1860 ± 30
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	10^{-4}	8,21	$21,4 \pm 0,4$	1,33	$(21,4 \pm 0,4) \times 10^3$
		8,92	103 ± 3	2,01	$(103 \pm 3) \times 10^3$
		9,52	289 ± 7	2,46	$(289 \pm 7) \times 10^3$
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	5×10^{-5}	10,73	312 ± 12	2,49	$(624 \pm 24) \times 10^3$
		11,41	371 ± 48	2,57	$(742 \pm 96) \times 10^3$

Se puede observar que k_{obs} aumenta al aumentar el pH y tiende a alcanzar un valor constante e independiente del pH para valores de pH por encima de pH = 9,5. Esto se puede observar mejor en la representación del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH, Figura 3.2.2-7.

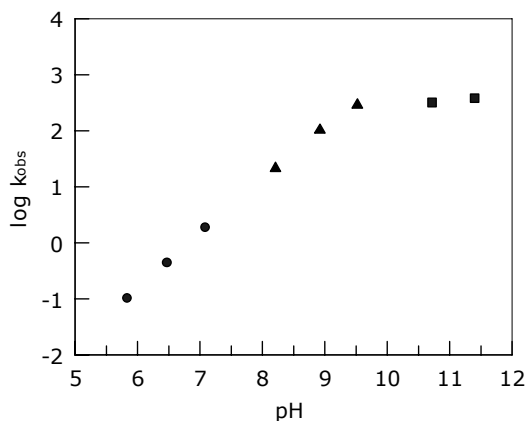


Figura 3.2.2-7: Influencia del pH sobre k_{obs} . [Bencilamina]=10 x [NCS], T=25 °C, $\lambda=240$ nm, [Disol. Reguladora]_T=0,1 M. ● $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, ▲ $H_3BO_3/H_2BO_3^-$, ■ HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} .

A la vista de esta representación se puede indicar que a valores de pH<9 parece existir una relación lineal entre el log k_{obs} y el pH. En la Figura 3.2.2-8, la línea continua permite comprobar esta dependencia lineal.

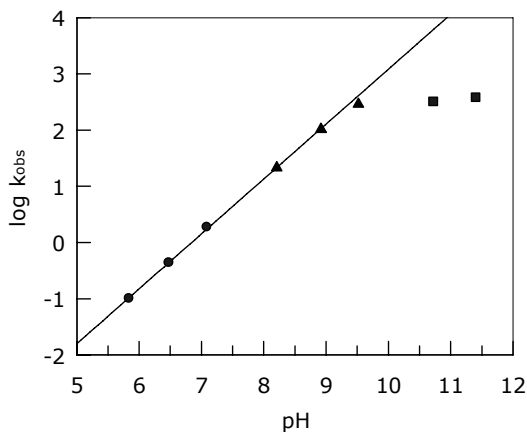


Figura 3.2.2-8: Representación lineal entre el log k_{obs} y el pH, pH<9.

De acuerdo con la expresión para la constante de velocidad:

$$k_{obs} = k [Bencilamina] [H^+]^c$$

En cada una de las series de experiencias la concentración de amina ha permanecido constante, por lo que:

$$k'_{2nd} = k [\text{Bencilamina}]$$

$$\log k_{obs} = \log k'_{2nd} - c \text{ pH}$$

La Figura 3.2.2-8, permite comprobar la relación lineal existente entre el $\log k_{obs}$ y el pH a valores de $\text{pH} < 9$. El resultado del ajuste por regresión lineal de estas dos variables ha permitido obtener un valor para la ordenada en el origen de $(-6,68 \pm 0,06)$ y un valor de la pendiente de $(0,976 \pm 0,008)$, siendo el coeficiente de regresión lineal $r = 0,9999$.

Este resultado nos indica que para valores de $\text{pH} < 9$ el exponente al que aparece elevado la concentración de protones en la ecuación de velocidad es $c \approx -1$.

Influencia del pH a 25 °C en la reacción de 4-metilbencilamina

Se han realizado experiencias para estudiar la influencia del pH sobre la velocidad de la reacción de cloración de 4-metilbencilamina con NCS, en idénticas condiciones que las utilizadas para la reacción de cloración de bencilamina.

En esta serie de experiencias se ha observado un comportamiento similar al observado para la reacción de cloración de bencilamina con este agente clorante. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.2.2-4 y, la representación de los mismos se muestra en la Figura 3.2.2-9.

La relación entre el $\log k_{obs}$ y el pH debe seguir una ecuación similar a la reacción de la bencilamina, que permita determinar el orden de reacción con respecto a la concentración de protones.

$$\log k_{obs} = \log k'_{2nd} - c \text{ pH}$$

Esta ecuación indica que debe existir una zona en la que existe una dependencia lineal entre el $\log k_{obs}$ y el pH. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos del $\log k_{obs}$ y del pH en esa zona de acuerdo con la ecuación anterior, deberá permitir determinar el orden de reacción de la concentración de H^+ en esa zona.

Tabla 3.2.2-4: Influencia del pH sobre la constante de velocidad. $\lambda=240$ nm, $T=25^\circ\text{C}$, $I=0,5$ M, $[4\text{-Metilbencilamina}]=10^{-3}$ M, $[\text{Disol. Reguladora}]_T=0,1$ M, $[\text{NCS}]=10^{-4}$ M.

Disol. Reguladora	pH	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$\log k_{\text{obs}}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	5,81	$0,094 \pm 0,001$	-1,03	94 ± 1
	6,45	$0,405 \pm 0,008$	-0,39	405 ± 8
	7,05	$1,57 \pm 0,01$	0,16	1570 ± 10
	7,54	$5,4 \pm 0,1$	0,73	540 ± 100
$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$	8,30	$20,4 \pm 0,5$	1,31	$(20,4 \pm 0,5) \times 10^3$
	8,98	86 ± 1	1,93	$(86 \pm 1) \times 10^3$
	9,57	306 ± 8	2,48	$(306 \pm 8) \times 10^3$
	9,97	429 ± 10	2,63	$(429 \pm 10) \times 10^3$

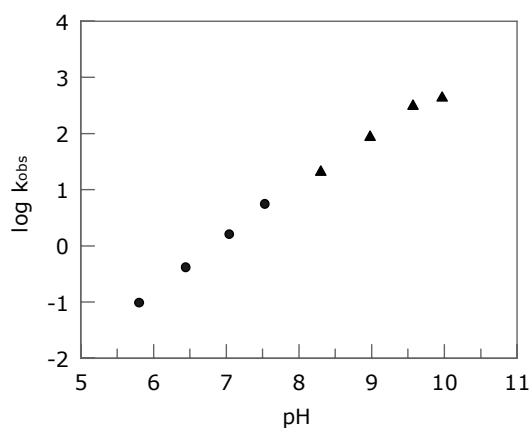


Figura 3.2.2-9: Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $I=0,5\text{M}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\lambda=240$ nm, $[\text{Disol. Reguladora}]_T=0,1$ M, $[4\text{-Metilbencilamina}]=10^{-3}$ M, $[\text{NCS}]=10^{-4}$ M. ● $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, ▲ $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$.

En la Figura 3.2.2-10 puede comprobarse que a valores de pH menores de 10 existe un comportamiento lineal entre el $\log k_{\text{obs}}$ y el pH.

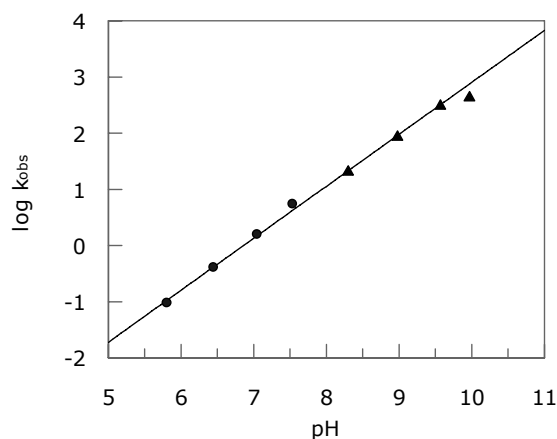


Figura 3.2.2-10: Ajuste lineal entre el log k_{obs} y el pH, a valores de pH < 10.

El ajuste por mínimos cuadrados a valores de pH < 10 han permitido obtener los siguientes resultados: un valor para la ordenada en el origen de $(-6,3 \pm 0,1)$, un valor para la pendiente de $(0,92 \pm 0,02)$ y un coeficiente de correlación $r = 0,9991$. El valor de la pendiente, nos permite comprobar que el orden de reacción con respecto a la concentración de H^+ es $c \approx -1$.

Influencia de la concentración de disolución reguladora

Continuando con la sistemática de estudio de la influencia de las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción, sobre la constante de velocidad, se ha comprobado el efecto de la concentración de la disolución tampón utilizada para controlar el pH del medio.

Se ha estudiado la influencia de la concentración de una disolución tampón de fosfato ácido ($pK_a = 6,8$) sobre la constante de velocidad para la reacción de cloración de bencilamina con N-clorosuccinimida. Para ello se ha variado la concentración de la disolución de tampón de fosfato ácido, manteniendo constantes la temperatura, la fuerza iónica y las concentraciones de NCS y de bencilamina.

Se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan ligeramente con la concentración de tampón, cuando las concentraciones de NCS y de bencilamina permanecen constantes. En la Tabla 3.2.2-5 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.2.2-5: Influencia de la concentración del tampón $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre k_{obs} . pH=6,48, T=25 °C, I=0,5 M, $\lambda=240$ nm, [Bencilamina]= 10^{-3} M, [NCS]= 10^{-4} M.

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,025	$0,44 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	6,43
0,050	$0,47 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	6,50
0,075	$0,56 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	6,51
0,100	$0,67 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$	6,62

Esta variación en la constante de velocidad, del orden del 10%, podría justificarse sobre la base del ligero incremento de pH que se produce al variar la concentración de la disolución tampón.

Influencia de la fuerza iónica

La fuerza iónica es otro de los factores que debemos considerar al realizar el estudio cinético de una reacción. Para realizar este estudio, se ha variado la fuerza iónica utilizando distintas concentraciones de NaClO_4 y, se han mantenido constantes todos los demás parámetros: la temperatura, la concentración de bencilamina, la concentración de NCS y, el pH del medio.

En estas condiciones, se ha observado una disminución de la constante de velocidad al aumentar la fuerza iónica del medio. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.2.2-6. Se ha observado también que a medida que aumenta la fuerza iónica disminuye el pH de la reacción y, esta disminución podría justificar las modificaciones que se producen en la velocidad de reacción.

Tabla 3.2.2-6: Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad. $\lambda=240$ nm, [NCS]= 10^{-4} M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}}=0,05$ M, [Bencilamina]= 10^{-3} M, T=25 °C.

$[\text{NaClO}_4]/\text{M}$	I/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
—	0,20	$1,04 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,03$	6,81
0,20	0,40	$0,54 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	6,57
0,30	0,50	$0,33 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	6,50
0,55	0,75	$0,21 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	6,32
0,80	1,0	$0,09 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	6,15

Influencia de la temperatura

Se ha realizado el estudio de la temperatura sobre la velocidad de reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida.

El estudio se ha realizado a 15, 25, 35 y 45 °C. En condiciones de aislamiento estando la concentración de bencilamina en exceso sobre la concentración de NCS, en presencia de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 6,8$) y, manteniendo la fuerza iónica constante. Los resultados obtenidos a las distintas temperaturas se recogen en la Tabla 3.2.2-7, donde se puede observar un aumento de la constante de velocidad al aumentar la temperatura. Se incluye también los valores de la constante de velocidad de orden dos obtenida dividiendo la constante de velocidad de orden uno (k_{obs}) entre la concentración de bencilamina.

Tabla 3.2.2-7: Influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad (k_{obs}). $\lambda=240$ nm, $I=0,5$ M, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}}=0,2$ M, $[\text{NCS}]=10^{-4}$ M.

T/°C	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
15	$0,202 \pm 0,004$	202 ± 4
25	$0,51 \pm 0,01$	510 ± 10
35	$1,22 \pm 0,02$	1220 ± 20
45	$2,87 \pm 0,07$	2870 ± 70

Este estudio ha permitido comprobar que los resultados experimentales cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación derivada de la teoría del complejo activado de Eyring, que nos permiten calcular los parámetros de activación.

♦ Ec. Arrhenius: $k = A \times e^{-E_a/RT}$

♦ Ec. Eyring: $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$

Las Figuras 3.2.2-11 y 3.2.2-12, se corresponden con las representaciones de Arrhenius y de Eyring respectivamente para los datos de la Tabla 3.2.2-7.

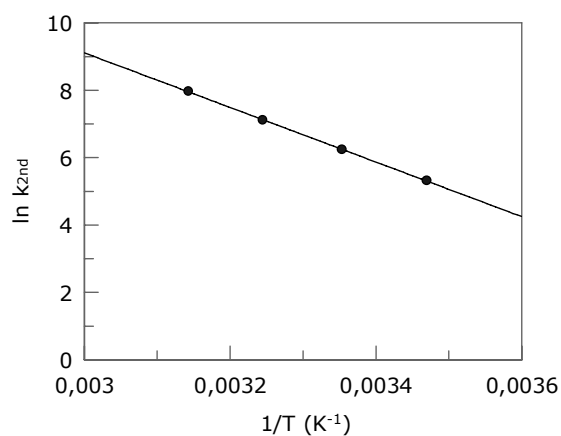


Figura 3.2.2-11: Representación de la ecuación de Arrhenius.

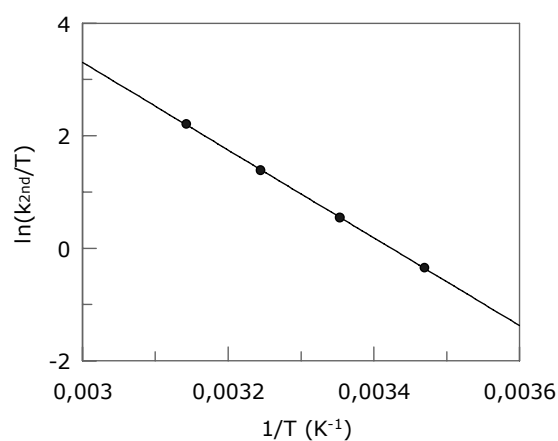


Figura 3.2.2-12: Representación de la ecuación de Eyring.

De acuerdo con la representación lineal de la ecuación de Arrhenius, a partir del valor de la ordenada en el origen y del valor de la pendiente obtenida en el ajuste lineal, se puede obtener el factor preexponencial (A) y el valor correspondiente para la energía de activación (E_a) de esta reacción.

Ec. Arrhenius:

Ajuste lineal	Parámetros de activación
O.O = $33,4 \pm 0,2$	A = $(0,3 \pm 2) \times 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Pdte = $(-8,09 \pm 0,07) \times 10^3$	E_a = $(67,3 \pm 0,6) \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$
r = -0,9999	

De igual modo, a partir de los resultados obtenidos en el ajuste lineal para la representación de Eyring, se pueden obtener la entalpía y entropía de transición a partir de los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen respectivamente.

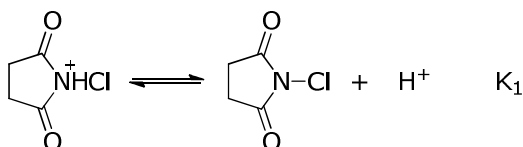
Ec. Eyring:

Ajuste lineal	Parámetros de activación
O.O = $26,7 \pm 0,2$	$\Delta S^\ddagger = 24 \pm 2 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Pdte = $(-7,79 \pm 0,07) \times 10^3$	$\Delta H^\ddagger = (64,7 \pm 0,6) \times 10^3 \text{ KJ.mol}^{-1}$
r = -0,9999	

Mecanismo y discusión**N-clorosuccinimida en disolución acuosa**

Existen numerosos trabajos bibliográficos que ponen de manifiesto las propiedades de la NCS en disolución acuosa. Entre estos se podrían destacar algunos en los que muestran el poder desinfectante de esta haloamina.

A pesar de los numerosos estudios realizados con la N-clorosuccinimida, no se conoce el valor exacto de su constante de acidez ni de otras N-haloaminas. Se sabe que los pK_a de las N-haloaminas son unas diez unidades de pK_a inferiores al de sus correspondientes aminas²⁵⁶.



²⁵⁶ J. M. Antelo, F. Arce, M. Sánchez, A. Varela, Bull.Soc. Chim. Bel., 98, 85 (1989).

Dado que el valor de la constante de acidez para la succinimida⁸⁴ es $K=1,95 \times 10^{-10}$, el valor de la constante de acidez para la NCS probablemente será menor que cero.

Se ha encontrado un valor teórico para el pK_a de la N-clorosuccinimida: $pK_a = -2,78 \pm 0,02$, que ha sido calculado utilizando el Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14. Si se considera este valor de pK_a teórico se puede construir un diagrama de distribución de las distintas especies que existirían en el equilibrio en función del pH del medio, Figura 3.2.2-13.

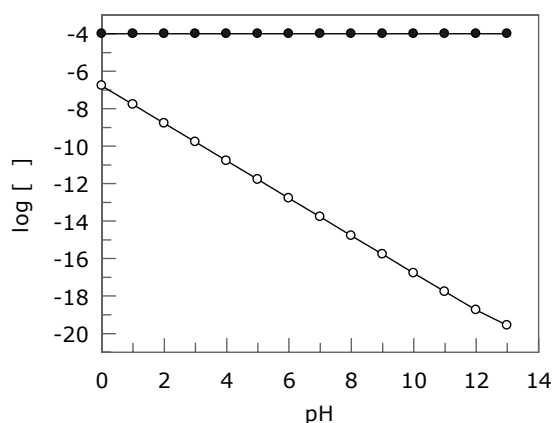
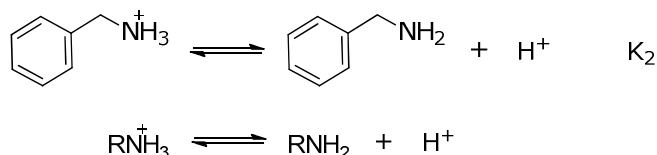


Figura 3.2.2-13: Distribución de las especies NCS y NCS⁺. T=25 °C, $pK_a = -2,78$, $[NCS]_T = 0,0001$ M. ● [NCS], ○ [NCS⁺]

En este diagrama, Figura 3.2.2-13, puede observarse que en todo el rango de pH en el que se ha realizado el estudio de la reacción de la bencilamina con NCS, la especie mayoritaria es la N-clorosuccinimida neutra.

Bencilamina en disolución acuosa

La bencilamina es una amina primaria. Es una base débil cuyo equilibrio de ionización es:

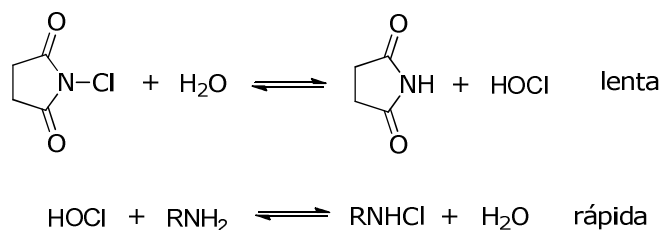


Como ya se ha mencionado en la reacción de cloración de bencilamina con hipoclorito sódico existen diferencias en los valores de pK_a encontrados en la

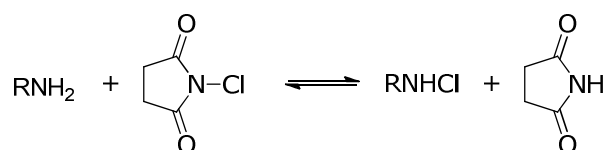
bibliografía para la amina (Tabla 3.2.1-13). En este trabajo se ha utilizado el valor de $pK_a=9,37$ y, de acuerdo con el diagrama de distribución de las especies participantes en este equilibrio, Figura 3.2.1-17, podemos observar que en el intervalo de estudio de la reacción de cloración de bencilamina con NCS, tenemos que tener en cuenta las dos especies, esto es: en el intervalo de $pH= 5,0-9,0$ la especie mayoritaria es la bencilamina protonada, mientras que a valores de $pH>9,0$ la especie predominante es la amina neutra.

Posibles etapas determinantes en la velocidad de reacción

En la bibliografía se han encontrado dos mecanismos hipotéticos que permiten explicar la transferencia de Cl^+ entre los centros nitrogenados de dos especies distintas^{115,134}. En uno de ellos el mecanismo propuesto se basa en que en la etapa determinante de la velocidad de reacción tiene lugar la hidrólisis de la NCS, formándose la especie HOCl y siendo esta especie la que reacciona con la amina. De forma general el esquema de reacción para este mecanismo sería:



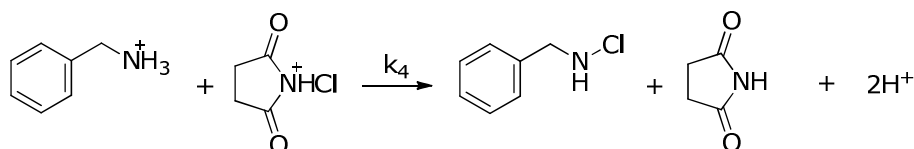
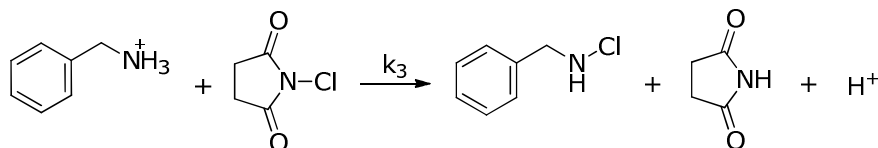
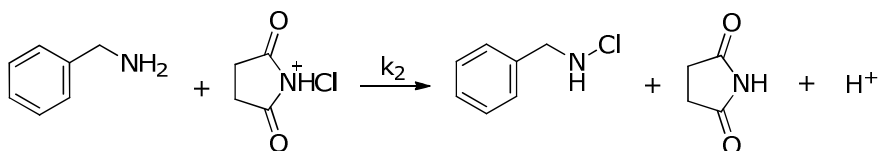
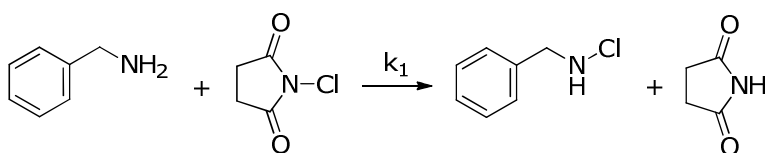
Por consiguiente, para este esquema la velocidad de reacción es independiente de la concentración o naturaleza de la amina. En el otro mecanismo propuesto se produce la transferencia directa de Cl^+ desde el agente halogenante a la otra especie.



En este caso la velocidad de reacción para la cloración de la amina depende de la concentración de amina.

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la reacción estudiada se puede justificar de acuerdo con este segundo mecanismo de reacción ya que se ha encontrado una dependencia de la constante de velocidad aparente con la concentración de amina cuando el pH del medio es constante.

Cuando se mezclan las disoluciones acuosas de bencilamina y de N-clorosuccinimida pueden estar presentes en el medio de reacción dos formas diferentes de NCS y dos formas diferentes de bencilamina. Estas cuatro especies son las que pueden intervenir en las etapas determinantes de la velocidad de reacción. En base a esto, un mecanismo general para esta reacción de cloración debe incluir cuatro posibles etapas, combinación de las dos posibles especies de agente clorante con las dos posibles especies de amina.



La ecuación de velocidad para cada uno de los procesos planteados anteriormente, definida como velocidad de formación de N-clorobencilamina, RNHCl, será:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCS}]$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCSH}^+]$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{NCS}]$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{NCSH}^+]$$

Realizando un balance de materia a la concentración de NCS y a la concentración de amina presentes y, expresando las especies reactivas en función de la concentración de NCS total, $[\text{NCS}]_T$, y de amina total, $[\text{Am}]_T$.

$$[\text{NCS}]_T = [\text{NCS}] + [\text{NCSH}^+]$$

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

Se pueden expresar las ecuaciones de velocidad en función de la concentración total de cloro y de amina:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCS}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCS}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCS}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCS}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Considerando que las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento y a valores de pH constante, las ecuaciones de velocidad se pueden escribir de la forma:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}1} \times [\text{NCS}]_T$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}2} \times [\text{NCS}]_T$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}3} \times [\text{NCS}]_T$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}4} \times [\text{NCS}]_T$$

Donde las constantes de velocidad observadas, k_{obs} , en cada caso, representan una expresión que es función de la concentración de amina total y de la concentración de H_3O^+ .

$$k_{\text{obs}1} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}2} = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}3} = k_3 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}4} = k_4 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En la Figura 3.2.2-14, se muestra cuál sería la variación del $\log k_{\text{obs}}$ con el pH, para cada una de las dos etapas propuestas, para ello se ha considerado el valor de K_2 bibliográfico ($\text{p}K_2=9,37$) y el valor de $\text{p}K_1=-3$, pero no se ha considerado la concentración de bencilamina ni los valores de las constantes de velocidad referidos a cada una de las etapas dado que no se conocen a priori.

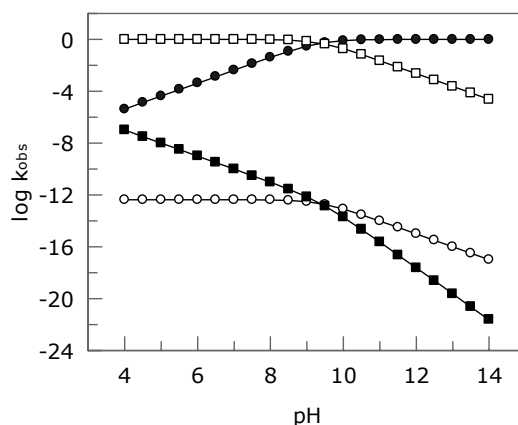
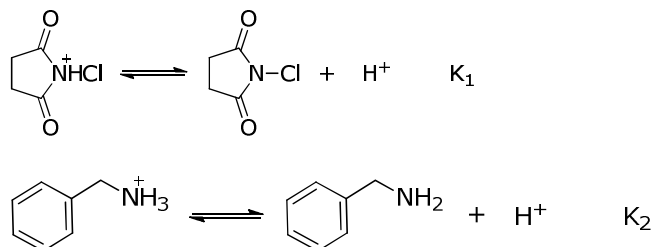


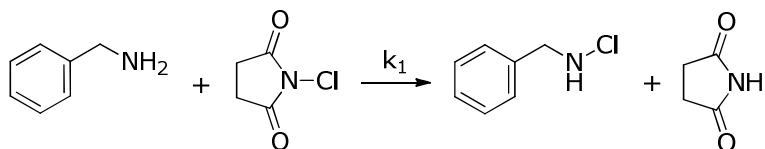
Figura 3.2.2-14: Variación teórica del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

Comparando los resultados experimentales con las representaciones obtenidas para cada una de las posibles etapas, puede deducirse que la reacción de cloración de bencilamina con N-clorosuccinimida tiene lugar a través de la etapa 1, en la que intervienen las dos especies neutras, ya que presenta el mismo perfil que el obtenido experimentalmente: la velocidad de reacción aumenta al aumentar el pH hasta alcanzar el valor de pH igual al pK_a de la bencilamina, a partir de este valor la velocidad de reacción es independiente del pH.

Esto nos indica que las etapas 2 y 4, en las que intervienen la N-clorosuccinimida protonada se pueden descartar dado que su concentración en las condiciones en las que se ha realizado es muy pequeña y por tanto su contribución a la velocidad global va a ser pequeña. La etapa 3, tampoco va a tener importancia porque conduce a una dependencia de la velocidad frente al pH diferente a la que se produce experimentalmente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el mecanismo de reacción contará con las siguientes etapas:





Ecuación de velocidad para la reacción

Así pues, de acuerdo con el mecanismo de la reacción objeto de estudio y teniendo en cuenta que los procesos ácido-base son mucho más rápidos que el proceso de transferencia de cloro, la ecuación de velocidad para la reacción de cloración de bencilamina será:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}1} \times [\text{NCS}]_T$$

siendo:

$$k_{\text{obs}1} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Esta ecuación nos permite justificar los resultados experimentales obtenidos.

El estudio se ha realizado a valores de $\text{pH} > 4$, en estas condiciones $K_1 \gg [\text{H}^+]$, lo que nos indica que casi la totalidad de la NCS va a estar como especie sin protonar y la ecuación de la constante k_{obs} se reduce a:

$$k_{\text{obs}1} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Los resultados experimentales nos han permitido comprobar que la reacción estudiada es de orden uno respecto a la concentración de bencilamina por lo que, la constante de velocidad de orden dos que se puede obtener dividiendo la constante de velocidad de orden uno entre la concentración de amina total.

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}1}}{[\text{Am}]_T}$$

$$k_{2\text{nd}} = k_1 \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

De este modo a partir del mecanismo de reacción se obtiene una ecuación de velocidad que:

- 1.- justifica el orden de reacción con respecto a la concentración de bencilamina,
- 2.- pone de manifiesto la importancia del equilibrio de ionización de la amina a través de la constante K_2 , que condiciona la concentración de las especies presentes en el medio de reacción dependiendo del valor del pH del medio y,
- 3.- justifica la dependencia existente entre la constante de velocidad y el pH del medio.

En la Figura 3.2.2-15 se muestra el ajuste de los resultados experimentales obtenidos en la influencia del pH, Tabla 3.2.2-3, para la reacción de cloración de bencilamina con NCS, de acuerdo con la expresión de k_r . Obteniéndose un valor para la constante de velocidad: $k_1 = (4,3 \pm 0,5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

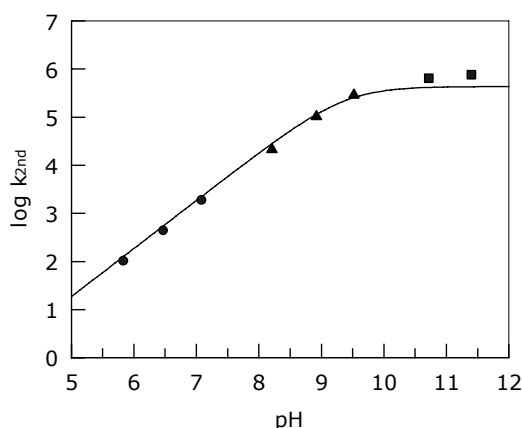


Figura 3.2.2-15: Influencia del pH para la reacción de cloración de bencilamina con NCS a 25 °C.

Reacción de NCS con 4-metilbencilamina

El mecanismo de reacción propuesto es totalmente análogo al presentado para la reacción de bencilamina con este agente clorante. La única diferencia de este mecanismo es el radical R unido al grupo amino.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación deducida en el mecanismo de reacción se muestra en la Figura 3.2.2-16. Este ajuste ha permitido obtener una constante de velocidad de segundo orden: $k_1 = (5,0 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

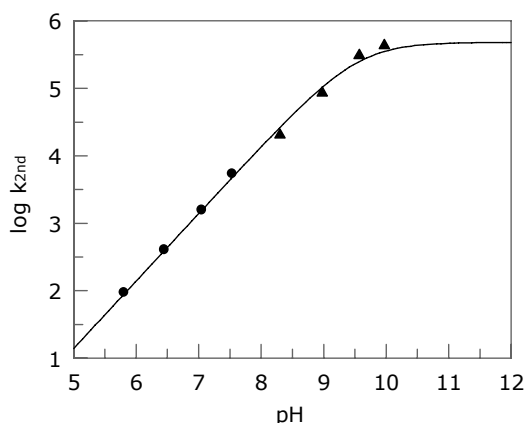
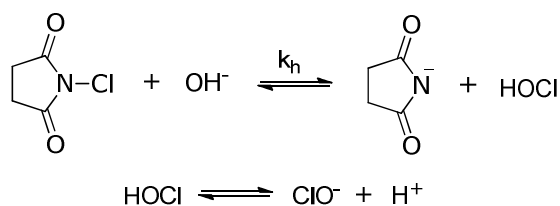


Figura 3.2.2-16: Influencia del pH reacción de cloración de 4-metilbencilamina con NCS a 25 °C.

Hidrólisis de la N-clorosuccinimida

Algunos mecanismos propuestos para procesos de cloración utilizando la NCS que aparecen en la bibliografía indican que la reacción transcurre por hidrólisis de la NCS para formar el HOCl, y siendo posteriormente el HOCl o el ClO^- el agente clorante. En la discusión del mecanismo de reacción se ha descartado que la reacción de NCS con bencilamina esté controlada por el proceso de hidrólisis de la NCS, sobre la base de que si esta fuera la etapa determinante, la velocidad de la reacción sería independiente de la naturaleza y de la concentración de la especie a clorar. Para aportar más información que nos permita descartar este proceso se han realizado algunas experiencias en medio alcalino.

El esquema general de la reacción de la hidrólisis de NCS será:



De acuerdo con este esquema, la ecuación general para la velocidad de reacción será:

$$v = -\frac{d[\text{NCS}]}{dt} = \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k_h [\text{OH}^-]^a [\text{NCS}]^b$$

Para comprobar esta ecuación se ha realizado un estudio cinético que nos permita calcular el orden de reacción con respecto a cada uno de los reactivos y calcular la constante de velocidad k_h .

El seguimiento de la reacción se ha realizado espectrofotométricamente midiendo la absorbancia a 292 nm, siendo esta longitud de onda donde presenta el máximo de absorción el ion ClO^- . La reacción se ha realizado a 25 °C, manteniendo una fuerza iónica de 0,5 M y utilizando una concentración de iones OH^- al menos 10 veces mayores que la concentración de N-clorosuccinimida para poder aplicar las condiciones de aislamiento. Se ha comprobado que los resultados absorbancia-tiempo se ajustan a una cinética de orden uno, calculándose por mínimos cuadrados los valores de las pseudoconstantes de velocidad.

En la Tabla 3.2.2-8 se recogen los datos obtenidos para la constante de velocidad para distintas concentraciones de OH^- , pudiéndose observar que la constante de velocidad aumenta al aumentar la concentración de iones OH^- .

Tabla 3.2.2-8: Hidrólisis de NCS. T=25 °C, $\lambda=292$ nm, I=0,5 M, $[\text{NCS}]=5 \times 10^{-4}$ M.

$[\text{OH}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0,005	$67,3 \pm 0,8$
0,015	216 ± 3
0,025	327 ± 8
0,035	453 ± 8

La Figura 3.2.2-17, permite comprobar la relación lineal existente entre el $\log k_{\text{obs}}$ y la concentración de OH^- , lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de iones OH^- , $a \approx 1$.

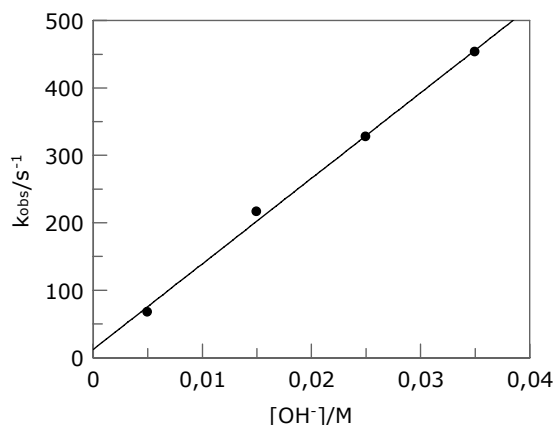


Figura 3.2.2-17: Hidrólisis de NCS. T=25 °C, $\lambda=292$ nm, [NCS]= 5×10^{-4} M, I=0,5M

Los resultados confirman que el orden de reacción con respecto a la NCS es $b=1$ y el orden con respecto a la concentración de OH^- es $a=1$.

Los resultados del análisis de regresión lineal de la Figura 3.2.2-17, nos muestran una ordenada en el origen compatible con cero (12 ± 12), un valor de la pendiente de $(1,27 \pm 0,05) \times 10^4$ y un coeficiente de correlación $r=0,9983$. A partir del valor de la pendiente se puede determinar la constante de velocidad de segundo orden para la reacción de hidrólisis de la NCS, $k_h = (1,27 \pm 0,05) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

El resultado obtenido nos indica que la constante k_h es menor que la constante obtenida para el mecanismo de reacción entre NCS y bencilamina, $k_1 = (4,3 \pm 0,5) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La relación entre las dos constantes es:

$$\frac{k_1}{k_h} = \frac{4,3 \times 10^5}{1,27 \times 10^4} = 33,86$$

Por otra parte la importancia de esta reacción de hidrólisis debe ser tanto menor cuanto menor sea el pH del medio y para valores de $\text{pH} < 11$, que son los que se han utilizado en el estudio de la formación de N-clorobencilamina, la reacción a través del HOCl o ClO^- formado por hidrólisis de la NCS debe tener excasa incidencia.

Estabilidad de la N-clorobencilamina

Se ha realizado un estudio de la estabilidad de la N-clorobencilamina formada en la reacción de cloración de bencilamina con NCS. Este estudio se ha realizado yodométricamente, basándonos en la propiedad de las N-cloraminas que en disoluciones ácidas de yoduro potásico liberan yodo. Este procedimiento permite determinar la concentración de especies que poseen un átomo de cloro en estado de oxidación +1.

Reactivos

- Disolución de bencilamina.
- Disolución de N-clorosucinimida.
- Disolución de tiosulfato de sodio 10^{-2} M.
- Disolución de yoduro sódico 0,5 M.
- Disolución de ácido clorhídrico 1:10.
- Disolución de almidón soluble.

Instrumental

- Bureta de émbolo.
- Termostato.

Procedimiento

El estudio de la estabilidad de la N-clorobencilamina formada a partir de N-clorosuccinimida se ha realizado mediante una valoración yodométrica utilizando como agente valorante una disolución de tiosulfato sódico de concentración 10^{-3} M, estandarizada previamente y, como disolución indicadora se ha utilizado una disolución de engrudo de almidón.

Se ha preparado el medio de reacción en un baño termostatzado a 25 °C. Una vez termostatzado el medio de reacción se adiciona el agente clorante. Se toma una alícuota (1 ml) y se introduce en un matraz erlemmeyer que contiene: 0,5 ml de HCl, 0,5 ml de NaI y 0,5 ml de almidón, se homogeniza la muestra así preparada y se valora con una disolución de tiosulfato sódico. El punto final de la valoración se alcanza cuando la muestra que inicialmente presenta un color azul se vuelve transparente.

Se realizan valoraciones a distintos tiempos de reacción, anotando el tiempo transcurrido y el volumen de tiosulfato sódico consumido.

Esta valoración se ha realizado a distintas concentraciones de N-clorosuccinimida, manteniéndose en todas ellas las mismas condiciones experimentales: la concentración de bencilamina, la fuerza iónica y la concentración de ácido necesaria para que la amina se encuentre protonada, siendo el volumen total del medio de reacción 15 ml. Para mantener la fuerza iónica constante se ha utilizado una disolución de perclorato sódico.

Los resultados obtenidos en las valoraciones yodométricas para cada una de las reacciones de descomposición de la N-clorobencilamina se recogen en la Tabla 3.2.2-9.

Tabla 3.2.2-9: Resultados obtenidos en las valoraciones yodométricas para la reacción bencilamina con NCS. T=25 °C, I=0,5 M, [Bencilamina]=0,2 M [HClO₄]=0,1 M.

[NCS]=5x10 ⁻⁴ M		[NCS]=10 ⁻³ M		[NCS]=3x10 ⁻³ M	
t/10 ³ s	V(s ₂ O ₃ ²⁻)/ml	t/10 ³ s	V(s ₂ O ₃ ²⁻)/ml	t/10 ³ s	V(s ₂ O ₃ ²⁻)/ml
0,0	1,09	0,0	2,19	0,0	6,15
0,66	1,06	0,72	2,19	0,72	6,03
1,56	1,00	2,16	2,19	1,20	5,66
2,76	0,95	3,18	2,14	1,92	5,57
3,84	0,93	4,20	2,07	3,12	5,37
5,10	0,93	5,46	1,94	5,22	5,17
6,00	0,89	6,90	1,88	6,54	5,14
7,74	0,88	11,34	1,77	11,34	4,78
11,34	0,87	15,90	1,55	16,92	4,28
17,10	0,72	20,28	1,34	24,54	3,77
24,54	0,65				

En este estudio de la estabilidad de la N-clorobencilamina formada a partir de la reacción de bencilamina con NCS, no se han podido realizar medidas a tiempos mayores ya que se ha observado un enturbiamiento del medio de reacción.

Como se ha visto en el estudio correspondiente a la reacción de formación de N-clorobencilaminas, tanto a partir de ClO⁻ como de NCS, prácticamente el

100% del cloro es transferido a la bencilamina para formar la N-clorobencilamina. Por lo tanto, mediante el análisis yodométrico podemos obtener la concentración de N-clorobencilamina presente en el medio de reacción.

$$(n^{\circ} \text{equiv.})_{\text{N-cloramina}} = (n^{\circ} \text{equiv.})_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$(V \times M)_{\text{N-cloramina}} = (V \times M \times 2)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$M_{\text{N-cloramina}} = 0,002 \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

De este modo se obtiene una relación entre la concentración de N-clorobencilamina en cada instante y el volumen de tiosulfato sódico consumido en cada valoración. Si esta reacción de descomposición siguiera una cinética de orden uno, se tendría que cumplir la siguiente ecuación:

$$\ln V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \ln \text{constante} - k t$$

En la Figura 3.2.2-18, se muestra la representación logarítmica de los resultados iodométricos.

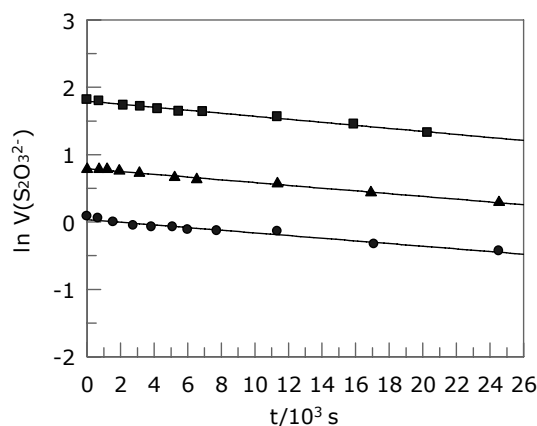


Figura 3.2.2-18: Estabilidad de la N-clorobencilamina formada a partir de NCS. T=25 °C, I=0,5 M, [Bencilamina]=0,2 M, [HClO₄]=0,1 M. ● [R-Cl]=0,0005 M, ▲ [R-Cl]=0,001 M, ■ [R-Cl]=0,003 M, ▼ [R-Cl]=0,005 M.

En la Tabla 3.2.2-10 se recogen las pendientes obtenidas de las representaciones de la Figura 3.2.2-18.

Tabla 3.2.2-10: Valores de las pendientes obtenidas en el ajuste por regresión lineal para las representaciones de la Figura 3.2.2-18.

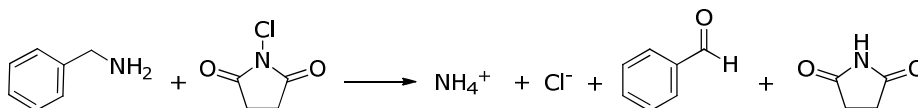
[NCS]/M	Pdte./ 10^{-5}
0,0005	$2,0 \pm 0,1$
0,001	$2,05 \pm 0,06$
0,003	$2,2 \pm 0,1$
$\bar{k}_{\text{descomp}} = (2,08 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
$t_{1/2} = 33324,38 \text{ s} = 9,26 \text{ h}$	

El valor obtenido concuerda con el obtenido en el estudio de la descomposición de la N-clorobencilamina formada en la reacción de bencilamina con ClO^- , lo que indica que el producto obtenido en las reacciones de cloración utilizando NCS y HOCl es el mismo.

El valor obtenido para la constante de descomposición es muy pequeño en comparación con las constantes cinéticas de formación de N-clorobencilamina, lo cual nos indica que estos procesos de descomposición no interfieren en los procesos de formación de esta N-cloramina.

Discusión de resultados

En el informe bibliográfico se ha comentado el trabajo de K. K. Banerji: "Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Substituted Benzylamines by N-chlorosuccinimide", publicado en el J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1988, página 1015, en el que se da información de los resultados obtenidos en la oxidación de 28 bencilaminas sustituidas entre las cuales se encuentra la bencilamina, que es precisamente una de las aminas objeto de estudio en esta tesis. El proceso de reacción que tiene lugar de acuerdo con este autor es,

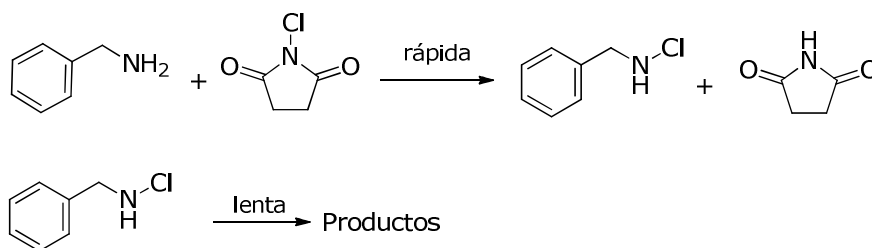


Los resultados cinéticos presentados por Banerji son contradictorios con los resultados presentados por nosotros en este capítulo, por lo que es necesario hacer un análisis de toda esta información que permita clarificar estas diferencias.

La información bibliográfica, los trabajos realizados en el departamento de Química Física de la USC y, los estudios presentados en este documento, permiten establecer que en los procesos de oxidación de compuestos nitrogenados en los que actúan como oxidantes moléculas que contengan un átomo de X^+ (Cl^+ , Br^+ ...), las reacciones que se producen tienen lugar en dos etapas perfectamente diferenciadas y que transcurren con velocidades muy diferentes: un proceso rápido de formación de una N-haloamina y un proceso mucho más lento de descomposición de ésta, de acuerdo con un esquema:



Para el caso concreto de la reacción que estamos comentando las dos etapas que se producen serán:



Dentro de este esquema general, la discusión de nuestros resultados y los de Banerji permiten aclarar las contradicciones que se han detectado, las diferencias a las que anteriormente nos habíamos referido.

En primer lugar, es importante resaltar las condiciones experimentales utilizadas por Banerji, así como el método utilizado para el seguimiento de la reacción. Casi todas las experiencias se han realizado a $pH=10,6$ utilizando una disolución tampón de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ y a distintas temperaturas entre 288-308 K. La reacción se ha llevado a cabo en condiciones de aislamiento utilizando la NCS como reactivo limitante; estudió también la influencia del pH sobre la velocidad de reacción, realizando algunas experiencias en el intervalo de 8 a 12 y a 288 K. Para el seguimiento de la reacción ha utilizado un método iodométrico.

A partir de sus resultados experimentales concluye que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCS y orden uno con respecto a la concentración de bencilamina; además ha encontrado una dependencia no lineal de la constante de velocidad con el pH , Figura 3.2.2-19; en el caso de la bencilamina ha identificado como productos finales de la reacción amoníaco y benzaldehído. También ha comprobado que la adición de succinimida no modifica la velocidad de reacción.

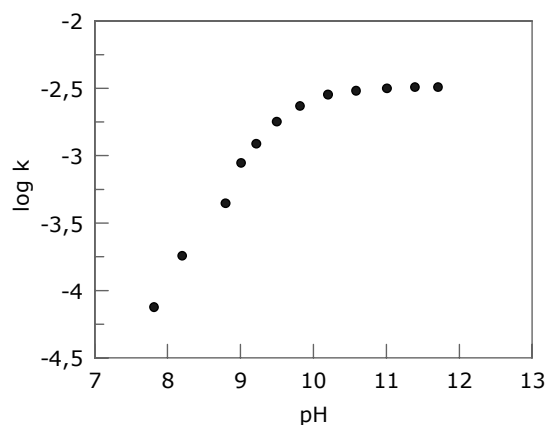
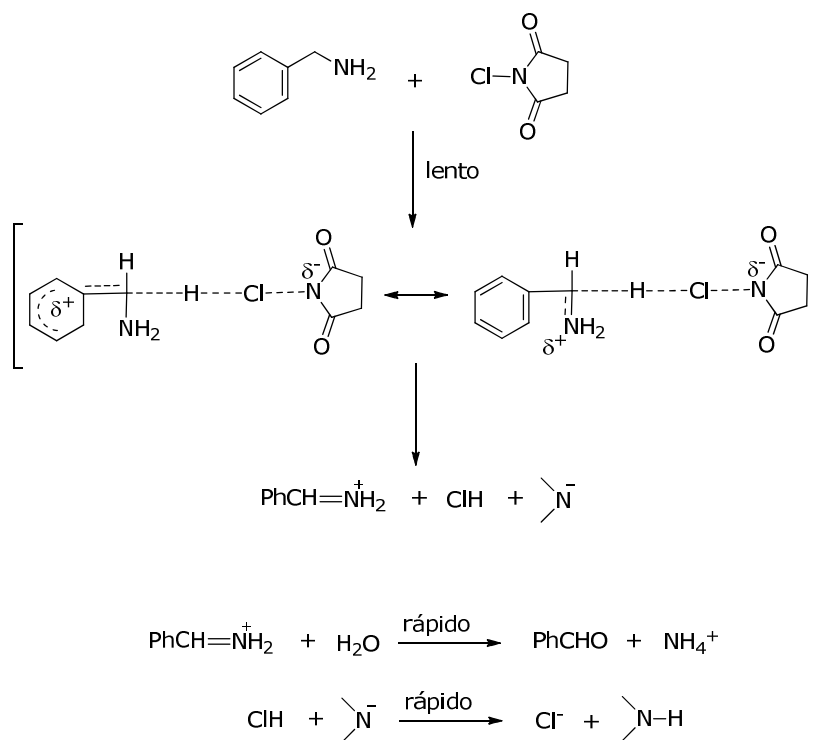


Figura 3.2.2-19: Dependencia de la constante de velocidad con el pH obtenida por Banerji para la reacción de la bencilamina con NCS a 288 K.

En el análisis de sus resultados experimentales, Banerji concluye que la dependencia no lineal del pH con la velocidad de reacción indica que la bencilamina neutra es la especie reductora y, la NCS es directamente la especie oxidante. De ese modo, descarta la posibilidad de hidrólisis de la NCS para formar HOCl y que la reacción transcurra por reacción del HOCl con el compuesto nitrogenado, propone que en la etapa determinante de la velocidad de reacción para el proceso estudiado se produce la transferencia del ion hidruro desde el grupo metileno de la bencilamina a la NCS.

En estas condiciones, a 25 °C, determina que la velocidad del proceso de oxidación es $5,28 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Este valor obtenido por Banerji¹²⁷ para la velocidad de reacción de la bencilamina con NCS es muchísimo más pequeño que el obtenido en esta tesis doctoral, $4,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta gran diferencia, entre los valores de la constante de velocidad obtenidos en estos dos trabajos para la misma reacción, ha hecho necesario que tenga que plantearse explicar esta diferencia.



En esta tesis doctoral el seguimiento de la reacción se realizó mediante un método espectrofotométrico, utilizando para ello un espectrofotómetro de flujo detenido que permite estudiar reacciones rápidas con tiempos de vida hasta el milisegundo. Previamente se ha realizado un estudio espectrofotométrico de los reactivos y de la mezcla de reacción; este estudio permitió poner de manifiesto que en el momento de producirse la mezcla de reacción se produce un aumento muy considerable de la absorbancia, mucho mayor que la suma de las absorbancias correspondientes a los dos reactivos, lo que nos indica que se ha formado una nueva especie química que se identifica con la N-clorobencilamina y que, con el paso del tiempo la absorción de esta banda disminuye lentamente. Este comportamiento es típico de todas las reacciones en las que se utiliza un compuesto que posee un átomo de Cl^+ : HOCl , ClO^- , $^t\text{BuOCl}$, NCS , NCNMPT , CAT , CAB... , todos ellos reaccionan con los compuestos que poseen un grupo amino ($\text{RR}'\text{NH}$) para formar una N-cloramina del tipo $\text{RR}'\text{NCl}$ que suelen presentar bandas de absorción sobre 240-270 nm y, que posteriormente se descomponen de forma muy lenta.

Dentro del grupo de investigación donde se ha realizado esta tesis doctoral se dispone de amplia información, como se indicará más adelante, sobre estos procesos de formación y descomposición de N-cloraminas, por lo que puede afirmarse sin margen de error que eligiendo cuidadosamente el método para el seguimiento de la reacción se pueden estudiar los procesos de formación y descomposición de N-cloraminas de forma separada y, la mayor parte del trabajo en esta tesis doctoral se ha centrado en el estudio de los procesos rápidos de formación de estas N-cloraminas.

En su estudio, Banerji, ha utilizado un método iodométrico para el seguimiento de la reacción. Este método permite determinar la concentración de Cl^+ presente en el medio y, para esta reacción concreta, el Cl^+ puede estar en la NCS y en la N-clorobencilamina sin poder distinguir uno de otro. Por otra parte se trata de un método de valoración y no puede ser utilizado para el estudio de reacciones rápidas, sólo puede ser utilizado para reacciones que tengan tiempos de vida media mayores de 1 min., por tanto, de acuerdo con nuestros resultados, lo que realmente está estudiando Banerji en sus experiencias es el proceso de descomposición de la N-clorobencilamina.

Aunque el objetivo que nos habíamos planteado en el estudio de esta reacción era la determinación del mecanismo de formación de la N-clorobencilamina, para confirmar nuestra opinión sobre los resultados de Banerji se ha realizado un estudio muy pequeño, tal como se ha visto en la presentación de los resultados experimentales, de la estabilidad de la N-clorobencilamina siguiendo la reacción mediante un método iodométrico y, se ha hecho este estudio tanto con N-clorobencilamina obtenida con HOCl como con NCS. Ambos estudios se han realizado en medio ácido utilizando HClO_4 0,1M, obteniéndose en estas condiciones los siguientes valores para la constante de descomposición, comprobándose que los resultados son prácticamente idénticos para los dos tipos de sistemas estudiados.

$$\text{Reacción con HOCl: } k_{\text{descomp}} = (2,40 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Reacción con NCS: } k_{\text{descomp}} = (2,08 \pm 0,09) \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Se ha elegido la realización del estudio en medio ácido porque de acuerdo con la información disponible, en medios fuertemente ácidos o medios fuertemente básicos, estas descomposiciones se producen con velocidades moderadas mientras que, en medios ligeramente ácidos, básicos o neutros los procesos de descomposición son mucho más lentos.

Dado que dentro del grupo de investigación en donde se realizó esta tesis la información disponible sobre los procesos de descomposición es bastante amplia,

no se ha profundizado más en el estudio de la descomposición de la N-clorobencilamina. A título de ejemplo, se incluyen algunos resultados obtenidos en el estudio de reacciones de descomposición de N-cloraminas en un intervalo amplio de pH lo que permite ver cual es el comportamiento general en este tipo de sistemas, Figura 3.2.2-20. Hay que indicar, además que estos procesos de descomposición son procesos catalíticos y, la composición y concentración de las disoluciones reguladoras utilizadas para el control del pH influyen fuertemente en la velocidad de la reacciones.

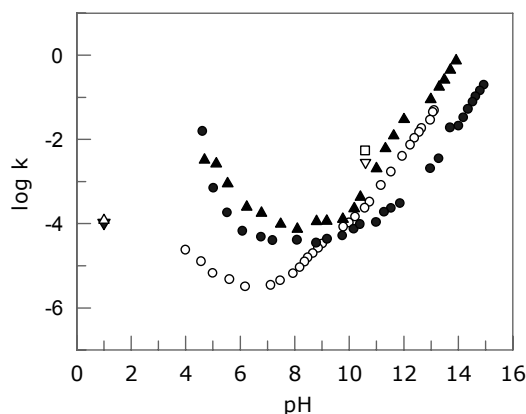


Figura 3.2.2-20: Dependencia de la constante de velocidad con el pH para la reacción de descomposición de N-cloraminas a 25 °C. ▲ N-cloro-2-amino-1-butanol⁹, ○ N-cloro-2-amino-2-metil-1-propanol²⁵⁷, ● N-cloro-sec-butilamina⁹, □ N-clorobencilamina¹²⁷, ▼ N-clorobencilamina²⁵⁸, △ N-clorobencilamina²⁵⁹, ▽ N-clorobencilamina¹²⁷ (15 °C).

Todos los resultados disponibles parecen confirmar que lo que Banerji ha estudiado al utilizar el método iodométrico es el proceso de descomposición de las N-cloraminas.

Un segundo aspecto que es necesario tratar en esta discusión es la influencia del proceso de hidrólisis del reactivo: NCS, sobre la velocidad de la reacción en la que interviene.

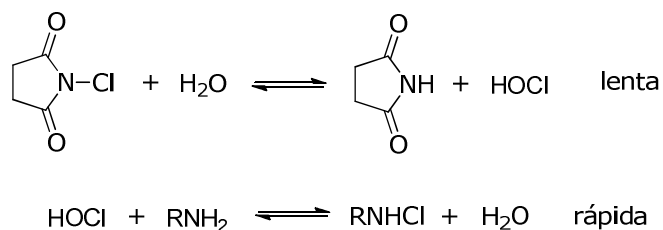
²⁵⁷ J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, E. Novoa, M. E. Sánchez, A. Varela, An. Quim., 83, 589 (1987).

²⁵⁸ Obtenida en esta tesis doctoral, reacción de descomposición de la N-clorobencilamina formada a partir de HOCl.

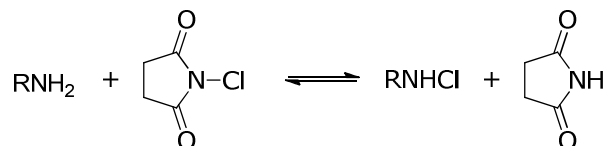
²⁵⁹ Obtenida en esta tesis doctoral, reacción de descomposición de la N-clorobencilamina formada a partir de NCS.

En la bibliografía, como se ha mencionado anteriormente, se ha encontrado dos posibles mecanismos que justificarían la reacción entre un compuesto nitrogenado y este agente clorante:

- a) Un posible mecanismo de reacción propone que primeramente tiene lugar un proceso de hidrólisis de la NCS con formación de HOCl y, que posteriormente este reacciona con el compuesto nitrogenado formándose la N-cloramina, en una etapa rápida.



- b) El otro posible mecanismo de reacción propone que la formación de la N-cloramina tienen lugar a través de una transferencia directa de Cl^+ desde el agente halogenante al compuesto nitrogenado.



De estas dos posibilidades, la primera implicaría que la velocidad de reacción es independiente de la concentración o naturaleza de la amina. Sin embargo, los resultados experimentales parecen indicar que la reacción de cloración de la bencilamina tiene lugar a través de la transferencia directa de Cl^+ .

En esta tesis doctoral hemos realizado un limitado estudio de la hidrólisis de la NCS dado que este no era el objetivo principal de la tesis. Se han realizado unas experiencias para el estudio de la reacción de hidrólisis de la NCS a pH por encima de 11, siendo la constante de velocidad obtenida para este proceso de $1,27 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este valor es más pequeño que el obtenido para la velocidad de formación de la N-cloramina, $4,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; esta diferencia en los valores indica que el proceso de hidrólisis de la NCS es más lento que el proceso de formación de la N-clorobencilamina por lo que no influye en el estudio de la velocidad de formación de esta N-cloramina.

Debemos indicar que las experiencias se han realizado en medio ligeramente alcalino y la información disponible para este tipo de procesos indica que la velocidad de reacción del proceso de hidrólisis disminuye cuanto menor sea el pH del medio por lo que a valores de $\text{pH} < 11$, que son los que se han utilizado en el estudio de la formación de la N-clorobencilamina, la reacción a través del HOCl o ClO^- , formado por hidrólisis de la NCS, debe tener poca incidencia.

Estos resultados se pueden apoyar en un estudio realizado por Hussain¹⁰² sobre la velocidad de hidrólisis de moléculas N-cloradas, entre ellas la NCS, en el que se ha obtenido la constante de velocidad para este proceso a partir de la constante para el equilibrio de hidrólisis y de la constante de velocidad para el proceso de formación del N-clorocompuesto. El estudio se ha realizado por espectrofotometría, en condiciones en las que la concentración de succinimida ha estado en exceso con respecto al HOCl y, en presencia de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. De acuerdo con los resultados experimentales, proponen un mecanismo de reacción para el proceso de hidrólisis en el que en la etapa determinante se produce el ataque del ion OH^- sobre la NCS y, la constante de velocidad que han obtenido para el proceso de hidrólisis de la NCS es. $9,80 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

En este trabajo los autores comparan este valor con las constantes de velocidad que habían obtenido para reacciones de compuestos nitrogenados con NCS^{115,116}, reacciones en las que se produce una transferencia directa de Cl^+ desde la NCS al otro compuesto nitrogenado concluyendo que: si la transferencia de cloro entre moléculas nitrogenadas en agua tuviera lugar a través de una primera etapa en la que se produjera la hidrólisis de la NCS para formar el HOCl, en ese caso la reacción de hidrólisis debería ser al menos tan rápida como la transferencia de cloro.

Este estudio les ha permitido concluir que las velocidades de hidrólisis de los compuestos N-clorados estudiados son mucho más lentas que las velocidades de transferencia de cloro activo a bases nitrogenadas en agua y, que la transferencia de Cl^+ ocurre como resultado de una reacción directa entre una molécula receptora básica y la molécula N-clorada.

El estudio realizado por Hussain ha servido de apoyo para justificar que en este trabajo se han realizado pocas experiencias del estudio de la reacción de hidrólisis de la NCS, ya que este proceso no interfiere en la reacción de formación de la N-clorobencilamina que ha sido la reacción objeto de estudio. Además, la constante de velocidad obtenida para el proceso de hidrólisis es coincidente con la constante de velocidad obtenida por Hussain y, la reacción de formación de la N-

cloramina ocurre a través de la transferencia directa del Cl^+ desde la NCS a la bencilamina.

En este apartado 3.2.2 se ha estudiado la reacción de cloración de bencilamina con NCS, en un intervalo de pH comprendido entre 5,84-11,41. El estudio cinético se ha realizado en condiciones en las que la concentración de bencilamina ha estado en exceso con respecto a la concentración de NCS, lo que ha permitido aplicar la condición de aislamiento. En estas condiciones se va a producir la transferencia del Cl^+ desde la NCS al grupo amino de la bencilamina. El proceso inverso puede también producirse; sin embargo, en las condiciones experimentales de concentración de bencilamina y pH en las que se ha realizado el trabajo, el proceso inverso no tiene incidencia en el cálculo de la constante de velocidad de formación de N-clorobencilamina²⁶⁰.

En los párrafos siguientes se van a presentar algunas relaciones de estructura-reactividad, descritas en el capítulo 2, como son la relación de Brönsted, la ecuación de Taft y las relaciones de Swain-Scott o de Ritchie. Estas relaciones de energía libre van a permitir clarificar el mecanismo a través del cual tiene lugar la formación de N-clorobencilamina a partir de NCS.

Para poder establecer estas relaciones es necesario disponer de valores de la constante de velocidad correspondientes a la reacción de compuestos nitrogenados con este agente clorante, que se hallan obtenidos en condiciones experimentales similares a las utilizadas en este trabajo. Para ello ha sido necesario realizar una revisión bibliográfica detallada de los estudios cinéticos de cloración de compuestos nitrogenados con NCS, mostrada en el capítulo 1.

A pesar de ser la NCS un compuesto cuyo poder de cloración es conocido desde hace muchos años, en la bibliografía, se han encontrado muy pocos estudios cinéticos de cloración de compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino, primario o secundario. En la Tabla 3.2.2-11 se resumen los valores bibliográficos que se han encontrado, y también se incluyen los valores obtenidos en este trabajo para la constante de velocidad de la reacción de bencilamina y de 2,2,2-trifluoroetilamina con NCS (capítulo 2 y capítulo 3 respectivamente).

²⁶⁰ J. M. Antelo, F. Arce, J. Franco, M. C. García López, M. Sánchez, A. Varela, *Int. J. Chem. Kinet.*, 20, 397 (1988).

Tabla 3.2.2-11: Constantes de velocidad para la reacción de compuestos nitrogenados con NCS.

Compuesto nitrogenado	pK _a	k _{NCS} /M ⁻¹ s ⁻¹	Σσ* (205,261)	n	N ₊	Ref.
2,2,2-trifluoroetilamina	5,7	6,8	1,90	4,08	3,45	**
Morfolina	8,55	4,0 × 10 ⁵	1,16	5,16	7,14	Higuchi ¹¹⁶
Dietanolamina	8,96	9,8 × 10 ⁴	0,89		6,34	Antelo ²⁶⁰
Bencilamina	9,37	4,3 × 10 ⁵	1,20	5,04	6,20	*
Etiletanolamina	9,48	1,5 × 10 ⁶	0,59	4,82	5,96	Antelo ²⁶⁰
Glicina	9,68	6,3 × 10 ⁵	0,92	5,11	6,51	Antelo ¹²³
Metiletanolamina	9,9	3,9 × 10 ⁶	0,69	5,38	7,40	Antelo ²⁶⁰
2-metilalanina	10,10	1,29 × 10 ⁶				Antelo ¹²³
Sarcosina	10,20	2,09 × 10 ⁶			7,51	
Prolina	10,65	5,7 × 10 ⁶			7,53	
Dimetilamina	10,78	1,5 × 10 ⁷	0,49	5,83	7,95	Higuchi ¹¹⁶
Dimetilamina	10,78	4,1 × 10 ⁷	0,49	5,83	7,95	Antelo ²⁶⁰
Dietilamina	11,02	4,6 × 10 ⁷	0,29	5,20	6,85	
Piperidina	11,12	4,3 × 10 ⁷	0,35	5,67	7,92	Higuchi ¹¹⁶
Pirrolidina	11,22	1,55 × 10 ⁷	0,23	5,02	8,11	Antelo ¹²³

* Obtenido en este trabajo, capítulo 2.

** Obtenido en este trabajo, capítulo 3.

La primera relación de energía libre que se presenta es la relación de Brönsted. Esta relación permite cuantificar la energía libre de un proceso a través de parámetros experimentales, en nuestro caso la constante de velocidad para el proceso de formación de la N-cloramina.

$$\log k = -\alpha \text{pK} + c$$

²⁶¹ D. D. Perrin, pK_a Prediction for Organic Acids and Bases, Chapman & Hall, London, 1981.

Esta relación nos da una idea del cambio de energía correspondiente al estado de transición relativo a los reactivos con el cambio en la constante de disociación del compuesto nitrogenado al cual se va a transferir el Cl^+ .

En la Figura 3.2.2-21 se muestra la representación del $\log k$ vs. pK_a de los datos de la Tabla 3.2.2-11, donde puede observarse una pequeña diferencia en el comportamiento de los compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario de los que poseen un grupo amino secundario.

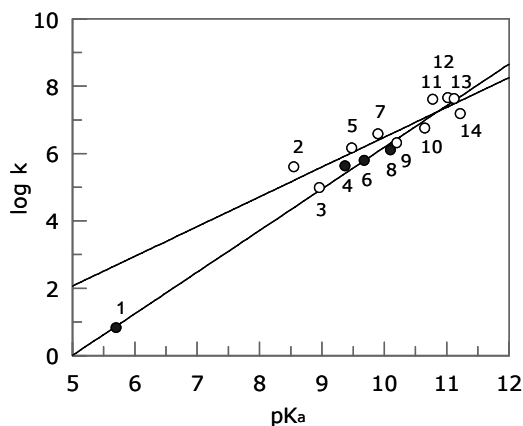


Figura 3.2.2-21: Representación del $\log k$ frente al pK_a . ● grupo RNH_2 , ○ grupo $\text{RR}'\text{NH}$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 3-dietanolamina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 8-2-metilalanina, 9-sarcosina, 10-prolina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

En esta figura, Figura 3.2.2-21, también se han representado los valores obtenidos en este trabajo, para la reacción de cloración de bencilamina y de 2,2,2-trifluoroetilamina con NCS, pudiendo observarse que los dos valores obtenidos son del orden de magnitud esperado de acuerdo con la tendencia de los valores encontrados en la bibliografía para otros compuestos nitrogenados, Tabla 3.2.2-11.

Los resultados de los ajustes lineales realizados de forma independiente para estos grupos amino se recogen en la Tabla 3.2.2-12. El valor de las pendientes obtenidas en los ajustes por mínimos cuadrados se corresponden con el valor de α , siendo en ambos casos próximo a 1 lo que indica que el estado de transición está más próximo al estado de los productos.

Tabla 3.2.2-12: Resultados de los ajustes lineales obtenidos en las representaciones de Brönsted.

	RNH₂	RR'NH
O.O	-6,2 ± 0,5	-2 ± 1
Pdte.	1,23 ± 0,06	0,9 ± 0,1
r	0,9976	0,9166
α	1,23 ± 0,06	0,9 ± 0,1

La relación de Taft es otra relación de energía libre descrita en el capítulo 1. Esta relación permite caracterizar los efectos polares de una reacción a través de la constante de velocidad y de un parámetro, σ^* , denominado parámetro de Taft que es característico de los sustituyentes. Este parámetro es una medida de la capacidad de atraer electrones por parte de los sustituyentes.

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \Sigma \sigma^*$$

Esta relación ha servido como punto de partida para establecer una relación entre el pK_a de los compuestos nitrogenados y el parámetro de Taft, σ^* . Hall ha establecido esta correlación para numerosos compuestos nitrogenados, encontrando una relación lineal diferente dependiendo del grupo amino que posea el compuesto nitrogenado. Las relaciones encontradas en cada caso han sido:

$$\text{Aminas primarias : } pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas secundarias : } pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas terciarias : } pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$$

En la Figura 3.2.2-22 se representan las relaciones entre el pK_a y el $\Sigma \sigma^*$, establecidas por Hall para las aminas primarias y secundarias, así como los valores de la Tabla 3.2.2-11.

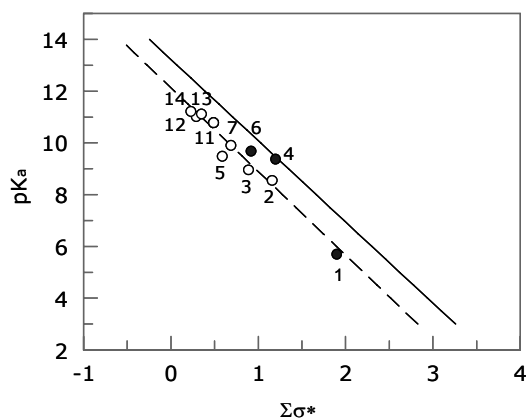


Figura 3.2.2-22: Representación del pK_a vs. $\Sigma\sigma^*$. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 3-dietanolamina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

Estas relaciones son muy útiles para determinar el valor del parámetro de Taft de un sustituyente, conocido el valor del pK_a del compuesto nitrogenado, si no se dispone de un valor bibliográfico, de este modo se ha calculado el valor de este parámetro para tres compuestos nitrogenados: 2-metilalanina, sarcosina y prolina, para los que no se ha encontrado un valor referenciado; los valores obtenidos se recogen en la Tabla 3.2.2-13.

Tabla 3.2.2-13: Valores del parámetro $\Sigma\sigma^*$ calculado para diferentes compuestos nitrogenados.

Compuesto nitrogenado	pKa	$\Sigma\sigma^*$
2-metilalanina	10,10	1,00
Sarcosina	10,20	0,60
Prolina	10,65	0,46

La representación de Taft, $\log k$ vs. $\Sigma\sigma^*$, para todos los compuestos nitrogenados de la Tabla 3.2.2-11 y para los compuestos de la Tabla 3.2.2-13, se muestra en la Figura 3.2.2-23.

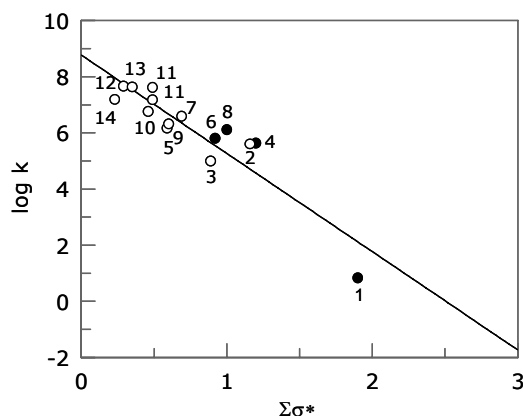


Figura 3.2.2-23: Representación del $\log k$ vs. $\Sigma\sigma^*$. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $\text{RR}'\text{NH}$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 3-dietanolamina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 8-2-metilalanina, 9-sarcosina, 10-prolina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

El ajuste por mínimos cuadrados de los valores representados en la Figura 3.2.2-23, ha permitido obtener la siguiente ecuación:

$$\log k = (8,8 \pm 0,4) - (3,5 \pm 0,4) \Sigma\sigma^* \quad r = -0,9162$$

$$\rho = -(3,5 \pm 0,4)$$

El valor de la pendiente (ρ) obtenida en el ajuste por mínimos cuadrados, nos indica que esta reacción de cloración de compuestos nitrogenados con NCS es muy sensible a la polaridad de los sustituyentes.

También se pueden establecer otras relaciones de energía libre que reflejan el carácter nucleófilo del compuesto nitrogenado, son las relaciones de Swain-Scott y de Ritchie.

Ecuación de Swain-Scott:

$$\log k = s n + \text{constante}$$

Donde n es un parámetro que indica la nucleofilia del reactivo, en nuestro caso de la amina, y s representa la susceptibilidad del electrófilo frente a la sustitución nucleófila.

Ecuación de Ritchie:

$$\log k = N_+ + \text{constante}$$

Siendo N_+ un parámetro característico del nucleófilo; es una medida de alguna propiedad física importante intrínseca al nucleófilo.

En la Tabla 3.2.2-11 se recogen también los valores bibliográficos para los parámetros nucleófilos n y N_+ referidos a cada uno de los compuestos nitrogenados. Sin embargo, para la 2-metilalanina no se ha encontrado ningún valor para estos parámetros y para otros compuestos como: dietanolamina, sarcosina y prolina, sólo se ha encontrado el valor de uno de ellos. En estos casos, a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de los valores de N_+ frente a n para todos los demás compuestos, Figura 3.2.2-24, se puede evaluar el otro parámetro introduciendo en la expresión lineal el valor del parámetro conocido, Tabla 3.2.2-14.

$$N_+ = (-6 \pm 1) + (2,5 \pm 0,2)n \quad r = 0,9744$$

Tabla 3.2.2-14: Valores de n calculados a partir de N_+ .

Compuesto nitrogenado	n	N_+
Dietanolamina	4,94	6,34
Sarcosina	5,40	7,51
Prolina	5,41	7,53

La buena relación lineal obtenida en esta representación, N_+ vs. n , justifica la existencia de una correlación entre los parámetros nucleofílicos n y N_+ . La pendiente positiva de esta correlación ($2,5 \pm 0,2$), nos indica que la velocidad de estos compuestos nitrogenados para las reacciones de adición nucleófila (relación de Ritchie) es significativamente mayor que para las reacciones de sustitución nucleófila (relación de Swain-Scott).

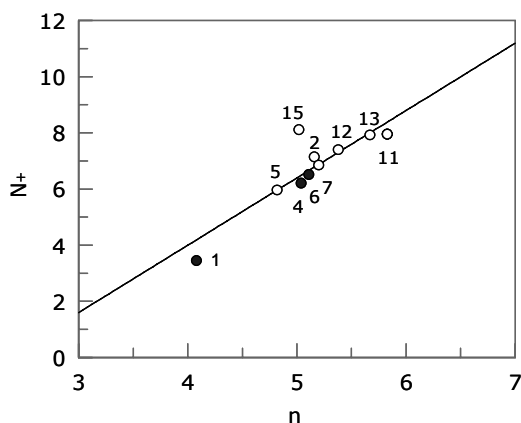


Figura 3.2.2-24: Representación del N_+ vs. n . ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

En las Figuras 3.2.2-25 y 3.2.2-26, se muestran las representaciones de acuerdo con las relaciones de Swain-Scott y de Ritchie. Es importante indicar que en ambas representaciones se ha obtenido una buena linealidad a pesar de que se observa una dispersión en los valores representados. Es necesario tener en cuenta que excepto los dos valores obtenidos en este trabajo, los correspondientes a la bencilamina y a la 2,2,2-trifluoroetilamina, todos los demás valores que están referenciados en la bibliografía proceden de diferentes estudios.

En el ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la representación de Swain-Scott, Figura 3.2.2-25, se ha obtenido un valor para la pendiente: $s = (3,3 \pm 0,6)$. Este valor es mucho mayor que el estimado por Swain-Scott para reacciones nucleófilas con compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino ($s = 0,6-1,2$); sin embargo, la buena correlación obtenida hace pensar que esto es debido a que los valores de n considerados para cada uno de los compuestos nitrogenados estudiados están definidos para reacciones en las que se produce el ataque nucleofílico sobre un átomo de carbono y no sobre un átomo de Cl. Pero la buena correlación existente nos permite considerar el valor de s como criterio adicional de la participación del nucleófilo en el estado de transición, es decir, la diferencia en el valor de la pendiente para la reacción de sustitución del átomo de Cl, $s = (3,3 \pm 0,6)$, frente al valor que sería esperado, $s = 0,6-1,2$, indica la facilidad para la formación del enlace entre el Cl y el nucleófilo en el estado de transición comparándolo con la

formación del enlace con el carbono para el cual están definidos los parámetros n^{262} .

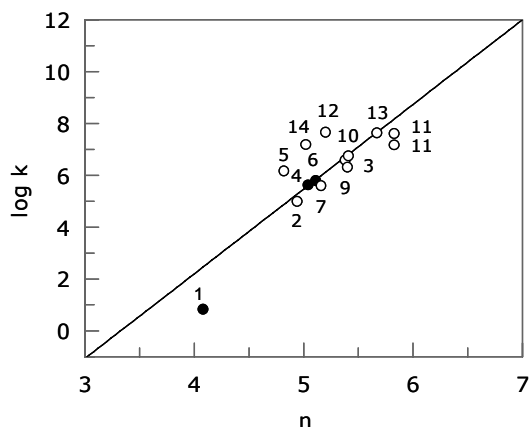


Figura 3.2.2-25: Representación del $\log k$ vs. n . (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 3-dietanolamina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 9-sarcosina, 10-prolina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

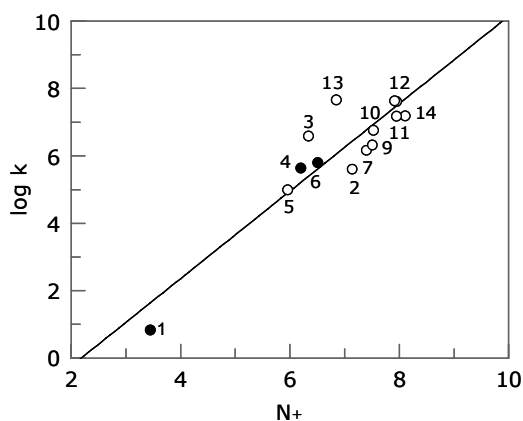


Figura 3.2.2-26: Representación de Ritchie. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-morfolina, 3-dietanolamina, 4-bencilamina, 5-etiletanolamina, 6-glicina, 7-metiletanolamina, 9-sarcosina, 10-prolina, 11-dimetilamina, 12-dietilamina, 13-piperidina, 14-pirrolidina).

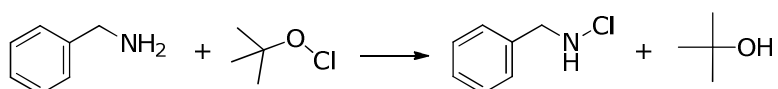
²⁶² J. M. Antelo, J. Crujeiras, J. R. Leis, A. Rios, J. Chem. Soc. Perkin Trans.II, 2071-2076 (2000).

En el caso de la representación de Ritchie, Figura 3.2.2-26, el ajuste por mínimos cuadrados ha permitido obtener un valor para la pendiente de $(1,3 \pm 0,2)$. Este valor coincide con el valor esperado para esta relación, lo cual pone de manifiesto que las reacciones de estos compuestos nitrogenados con NCS son del tipo S_N2 y, transcurren a través de un mecanismo concertado.

En todas las relaciones de energía libre analizadas se ha encontrado una buena linealidad entre los valores recogidos en la Tabla 3.2.2-11, en los que se han incluido los valores obtenidos en este trabajo para las velocidades de formación de las N-cloraminas a partir de la reacción de la NCS con bencilamina y con 2,2,2-trifluoroetilamina. La concordancia de estos valores en estas representaciones permite justificar el mecanismo de reacción propuesto, pues todos los valores considerados para estas relaciones han sido recogidos de diferentes fuentes y se corresponden con estudios cinéticos de formación de N-cloraminas a partir de la reacción entre la NCS y el compuesto nitrogenado que posee el grupo amino; en estas reacciones se produce la transferencia directa de Cl^+ desde la NCS al compuesto nitrogenado.

3.2.3-REACCIÓN DE CLORACIÓN CON TERT-BUTILHIPOCLORITO (tBuOCl)

El tBuOCl es un reactivo utilizado con frecuencia en reacciones de halogenación de compuestos orgánicos. Se ha utilizado en este trabajo para obtener la N-clorobencilamina y estudiar de este modo la cinética de la siguiente reacción:



Los objetivos de este estudio han sido:

- estudiar la influencia de distintos parámetros sobre la velocidad de reacción.
- obtener la ecuación de velocidad experimental,
- proponer y discutir un mecanismo de reacción consistente con los resultados experimentales.

Reactivos

Se han preparado un conjunto de disoluciones de acuerdo con el procedimiento indicado en el 3.1.1.

- o Disolución de tert-butilhipoclorito 0,05 M: se ha preparado diariamente por pesada del producto sintetizado en el laboratorio, utilizando acetonitrilo como disolvente.
- o Disolución de bencilamina 0,1 M: para garantizar que la amina se encuentre totalmente protonada en el medio de reacción se ha adicionado un volumen de ácido perclórico de concentración conocida para conseguir que el pH de la disolución estuviera entre 3 y 6.
- o Disolución de perclorato sódico 2 M.
- o Disolución reguladora: se ha utilizado una disolución reguladora de H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1

- o Espectrofotómetro UV-Vis: se ha utilizado para realizar los estudios previos.
- o Termostato.

- Espectrofotómetro de flujo detenido: con mezclado asimétrico, se ha utilizado para el seguimiento de la reacción.
- pH-metro.

Mezcla de reacción

La disolución de $t\text{BuOCl}$ se ha preparado a diario utilizando como disolvente acetonitrilo. Para minimizar el efecto del acetonitrilo se ha utilizado el espectrofotómetro de flujo detenido con mezclado asimétrico, añadiendo un volumen de este reactivo por cada veinticinco volúmenes de la disolución acuosa.

Selección de la longitud de onda

Con el fin de seleccionar la longitud de onda de trabajo se han realizado espectros, de cada uno de los reactivos por separado y de la mezcla de reacción, realizando barridos entre 200 y 400 nm.

En la Figura 3.2.3-1 se muestran las curvas espectrofotométricas obtenidas pudiéndose observar un aumento de la absorbancia, al realizar el espectro de la mezcla de reacción con respecto a los espectros de los reactivos por separado, lo que nos indica la formación de la N-clorobencilamina. La reacción objeto de estudio se seguirá a 235 nm ya que a esta longitud de onda la variación en la absorbancia es significativa, y suficiente para que se pueda realizar el estudio cinético.

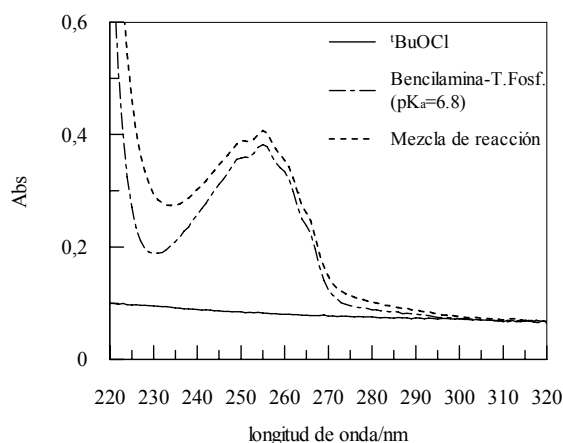


Figura 3.2.3-1: Espectro de absorción de reactivos y mezcla de reacción. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[t\text{BuOCl}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]=0,1\text{ M}$.

Ecuación de velocidad

Considerando la información existente para otros procesos de cloración de compuestos orgánicos nitrogenados, y los estudios realizados para la reacción de cloración de bencilamina con hipoclorito sódico y con N-clorosuccinimida, es de esperar que la reacción entre tert-butilhipoclorito y bencilamina presente una dependencia de orden uno con respecto a la concentración de agente clorante, orden uno con respecto a la concentración de amina y una dependencia compleja con respecto a la concentración de H^+ .

La velocidad de la reacción puede expresarse mediante la ecuación:

$$v = - \frac{d[t \text{ BuOCl}]}{dt} = \frac{d[N - \text{clorobencilamina}]}{dt} = k [Bencilamina]^a [t \text{ BuOCl}]^b [H^+]^c$$

En todos los experimentos la reacción se ha llevado a cabo en exceso de bencilamina, manteniendo su concentración por lo menos diez veces superior a la concentración de tert-butilhipoclorito, por lo que la concentración de bencilamina puede considerarse prácticamente constante durante la reacción e incluirla en la constante de velocidad (k_{obs}).

Por otra parte, los estudios cinéticos se han realizado incluyendo en el medio de reacción una cantidad de disolución reguladora suficiente para mantener constante el pH del medio durante la reacción.

De acuerdo con lo anterior la ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

$$v = k_{obs} [t \text{ BuOCl}]^b$$
$$k_{obs} = k [Bencilamina]^a [H^+]^c$$

Orden respecto al tert-butilhipoclorito

Todos los estudios se han realizado bajo condiciones de aislamiento, en estas condiciones el único reactivo que varía durante la reacción es la concentración de $t\text{BuOCl}$. Para comprobar el orden de reacción con respecto a este reactivo se ha intentado ajustar los resultados experimentales a la ecuación integrada de orden uno, que se puede escribir del siguiente modo:

$$\ln [{}^t\text{BuOCl}]_T = \ln [{}^t\text{BuOCl}]_0 - k_{\text{obs}} t$$

Teniendo en cuenta la ley de Lambert-Beer que relaciona la concentración y la absorbancia, se pueden expresar las concentraciones en función de la absorbancia y, la ecuación integrada de orden uno queda de la forma:

$$\ln (A_t - A_{\infty}) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

La representación del $\ln (A_t - A_{\infty})$ frente al tiempo t , Figura 3.2.3-2, permite comprobar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ${}^t\text{BuOCl}$ dado que se obtiene una línea recta, a partir de cuya pendiente se calcula la constante de velocidad k_{obs} .

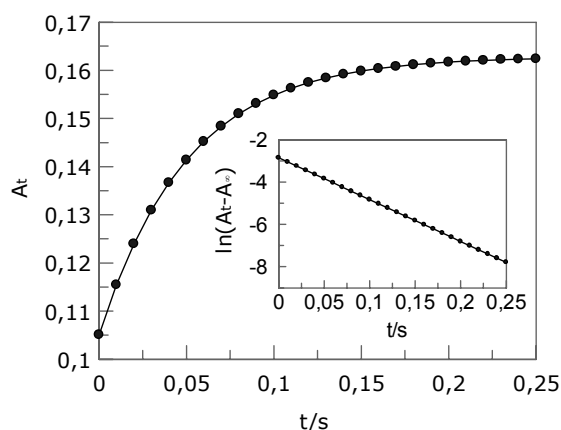


Figura 3.2.3-2: Ajuste de los datos a la ecuación cinética de orden uno. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=235\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $\text{pH}_m=6,66$, $[\text{Bencilamina}]=10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1\text{ M}$, $[{}^t\text{BuOCl}]=10^{-4}\text{ M}$.

La determinación del valor de la absorbancia a tiempo infinito en algunos casos resulta difícil de evaluar. El software incluido en los programas de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido, ajusta los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno escrita de forma exponencial:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Determinándose el valor de k_{obs} por ajuste de los datos experimentales a esta ecuación, Figura 3.2.3-2. Este será el procedimiento que se utilizará en todos los experimentos para determinar la constante cinética k_{obs} .

Los valores de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden incluidos en las tablas representan el valor medio de todos los valores obtenidos experimentalmente, todas las experiencias se han repetido entre cuatro y siete veces. Las desviaciones obtenidas en cada caso son inferiores al 5 %. En los casos en los que la desviación fuese mayor se han rechazado y repetido las experiencias. La Tabla 3.2.3-1 muestra algunos ejemplos de los valores experimentales obtenidos.

Tabla 3.2.3-1: Reproducibilidad de los resultados cinéticos. Influencia de la concentración de bencilamina a $\text{pH}_m = 6,11$. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}] = 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T = 0,1\text{ M}$.

Nº Exp.	[B]=0,001M		[B]=0,002M		[B]=0,003M		[B]=0,004M		[B]=0,005M	
	pH = 6,12		pH = 6,11		pH = 6,10		pH = 6,11		pH = 6,10	
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%
1	8,04	2,26	11,68	0,54	17,58	5,52	26,68	8,59	31,12	4,00
2	8,30	5,59	11,37	2,13	19,72	5,98	25,59	4,15	31,04	3,74
3	7,71	1,87	11,72	0,88	18,35	1,39	23,80	3,13	27,08	9,50
4	8,01	1,93	11,70	0,71	17,90	3,80	24,21	1,47	30,50	1,93
5	7,77	1,16			19,49	4,74	22,57	8,14	31,09	3,90
6	7,33	6,75					29,49	8,59	35,31	4,08
7							32,19	4,15	28,70	4,00
k_{obs}	7,9		11,6		19		25		29	
s	0,3		0,2		1		1		2	

$$\% = \left| \left(\overline{k_{\text{obs}}} - k_{\text{obs}} \right) \times 100 / \overline{k_{\text{obs}}} \right|$$

En las Figuras 3.2.3-3 y 3.2.3-4, se puede observar la distribución de los resultados experimentales obtenidos.

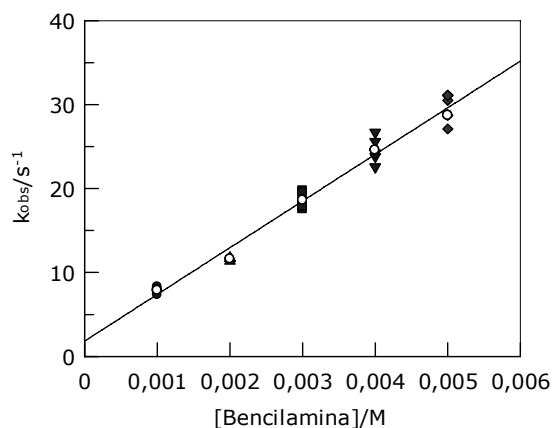


Figura 3.2.3-3: Distribución de los resultados experimentales. (Datos de la Tabla 3.2.3-1). ○ Valores medios.

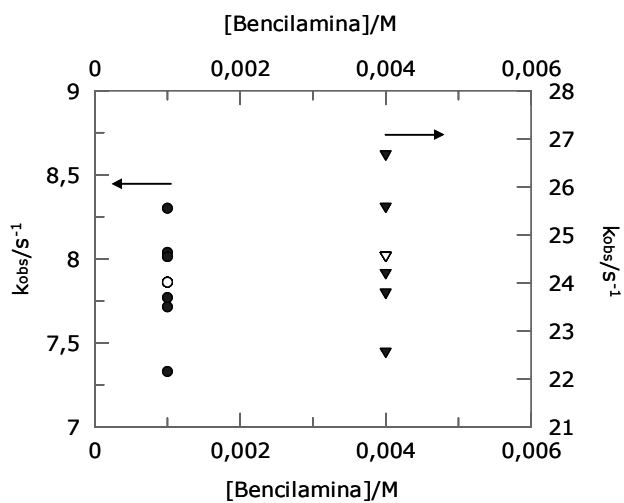


Figura 3.2.3-4: Distribución de los resultados experimentales (Datos de la Tabla 3.2.3-1). ● [Bencilamina] = 10^{-3} M, ▼ [Bencilamina] = 4×10^{-3} M, ○ Valores medios.

Influencia de la concentración de bencilamina

Se ha estudiado el efecto de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad, k_{obs} , en presencia de una disolución reguladora de $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_a = 6,8$).

Se han realizado tres series de experiencias a pH: 6,12, 6,67 y 7,06 aproximadamente. En cada serie lo único que se ha variado ha sido la concentración de amina en exceso, manteniendo constantes todos los demás parámetros: temperatura, fuerza iónica, concentración de ^tBuOCl y la concentración de disolución reguladora.

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.3-2, donde se puede observar un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de bencilamina, así como un aumento de la constante de velocidad al aumentar la constante del medio.

Tabla 3.2.3-2: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=235$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M.

pH _m	[Am] _T /M	k _{obs} /s ⁻¹	k _{2nd} /10 ³ M ⁻¹ s ⁻¹	pH
6,11	0,001	7,9 ± 0,3	7,9 ± 0,3	6,12
	0,002	11,6 ± 0,2	5,8 ± 0,1	6,11
	0,003	19,0 ± 1,0	6,3 ± 0,3	6,10
	0,004	25,0 ± 2,0	6,25 ± 0,5	6,11
	0,005	29,0 ± 2,0	5,8 ± 0,4	6,10
6,67	0,001	20 ± 2	20 ± 2	6,66
	0,002	41,4 ± 0,8	20,7 ± 0,4	6,68
	0,003	63 ± 3	21 ± 1	6,67
	0,004	81 ± 2	20,2 ± 0,5	6,68
	0,005	106 ± 5	21 ± 1	6,67
7,06	0,001	48 ± 2	48 ± 2	7,06
	0,002	76 ± 2	38 ± 1	7,06
	0,003	149 ± 6	50 ± 2	7,06

De acuerdo con la expresión para la constante de velocidad (k_{obs}), y dado que el pH ha permanecido constante en cada serie de experiencias:

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Bencilamina}]^a$$

siendo: $k_{2nd} = k[H^+]^c$

$$\log k_{obs} = \log k_{2nd} + a \log [\text{Bencilamina}]$$

En la Tabla 3.2.3-2 se incluyen también los valores de k_{2nd} calculados a partir de: $k_{2nd} = k_{obs}/[\text{Bencilamina}]$. Observándose que, en cada serie de experiencias, los valores permanecen prácticamente constantes y pudiéndose calcular un valor medio para cada pH aunque en alguna serie este valor medio va acompañado de un error importante.

$$\text{pH}=6,11 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (6,4 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pH}=6,67 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (20 \pm 1) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pH}=7,06 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (45 \pm 2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En la Figura 3.2.3-5 se visualiza la dependencia de orden uno con respecto a la concentración de bencilamina pudiendo calcularse, por ajuste de los datos por mínimos cuadrados, el valor de las pendientes de estas representaciones que se corresponden con la constante de velocidad k_{2nd} . En la Tabla 3.2.3-3 se resumen los resultados obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados pudiendo comprobarse que, cualquiera de los métodos antes indicados podrían utilizarse para calcular la constante de velocidad de segundo orden, k_{2nd} , ya que conducen a valores prácticamente coincidentes.

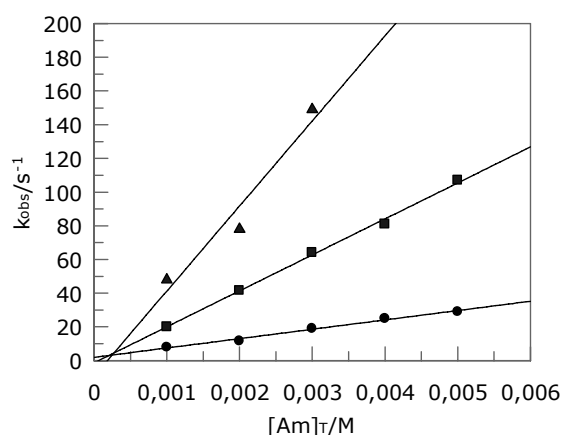


Figura 3.2.3-5: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=235 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tBuOCl}]=10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1 \text{ M}$, $I=0,5 \text{ M}$. ● pH_m=6,11, ■ pH_m=6,67, ▲ pH_m=7,06.

Tabla 3.2.3-3: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a distintos valores de pH.

	$\text{pH}_m=7,06$	$\text{pH}_m=6,67$	$\text{pH}_m=6,11$
O.O	-9 ± 28	-1 ± 2	2 ± 1
Pdte.	$(5 \pm 1) \times 10^4$	$(2,14 \pm 0,07) \times 10^4$	$(0,56 \pm 0,03) \times 10^4$
r	0,9680	0,9985	0,9942
$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(5 \pm 1) \times 10^4$	$(2,14 \pm 0,07) \times 10^4$	$(0,56 \pm 0,03) \times 10^4$

De acuerdo con las ecuaciones anteriores, se puede establecer una relación entre k_{2nd} y el pH del medio:

$$\log k_{2nd} = \log k - c \text{ pH}$$

En la Figura 3.2.3-6 se muestra esta representación incluyendo todos los datos de la Tabla 3.2.3-2. El ajuste por mínimos cuadrados permite obtener un valor para la ordenada en el origen de $(-2,4 \pm 0,3)$, un valor para la pendiente de $(0,99 \pm 0,04)$ y un coeficiente de correlación $r = 0,9838$, lo que nos indica que el exponente al que está elevado la concentración de protones es $c = 1$.

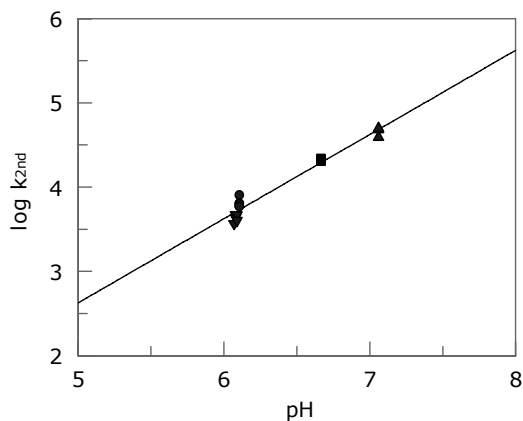


Figura 3.2.3-6: Dependencia de la constante de velocidad k_{2nd} con el pH.

Influencia de la concentración de una disolución reguladora de fosfato ácido

Continuando con la sistemática de estudio de la influencia de las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción sobre la constante de velocidad, se ha comprobado el efecto de la influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ utilizada para controlar el pH del medio. Para ello se han mantenido constantes la concentración de bencilamina y de $^t\text{BuOCl}$ así como la temperatura y la fuerza iónica del medio, sólo se ha variado la concentración de la disolución tampón.

En la Tabla 3.2.3-4 se puede observar que la constante de velocidad no se modifica al variar la concentración total de la disolución reguladora de fosfato.

Tabla 3.2.3-4: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre la constante de velocidad. $\lambda=235\text{ nm}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Am}]_T=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH}_m=6,08$.

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,010	$11,0 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,2$	6,07
0,025	13 ± 1	$6,5 \pm 0,5$	6,08
0,050	$14,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,2$	6,08
0,075	$14,0 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,2$	6,09
0,10	$12,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,2$	6,09

Mecanismo y discusión

Para proponer las posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción es necesario considerar todas las especies presentes en el medio de reacción y, por ello es necesario conocer qué especies existirán en una disolución de $^t\text{BuOCl}$ y cuales existirán en una disolución acuosa de bencilamina.

Disolución de tert-butilhipoclorito

Como se ha mencionado en el capítulo 2, apartado 2.4.3.2 del informe bibliográfico, los alquilhipocloritos se caracterizan porque en medio acuoso sufren hidrólisis rápida.

Además en un medio conteniendo considerables proporciones de ácidos orgánicos e inorgánicos y sus sales (como disoluciones reguladoras), el $^t\text{BuOCl}$ puede reaccionar para dar origen a otros compuestos halogenados que a su vez

podrían actuar como agentes halogenantes y en algunos casos podrían ser más efectivos que el ${}^t\text{BuOCl}$.

Por otra parte, se puede plantear también la posibilidad de protonación de esta especie.

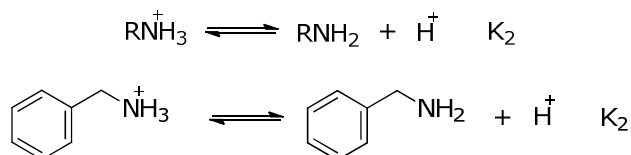


No se han encontrado valores bibliográficos para esta constante de equilibrio K_1 , pero es de esperar que su valor sea muy pequeño.

Tal como se prepara la mezcla de reacción, disolviendo el ${}^t\text{BuOCl}$ en acetonitrilo, se garantiza que en el momento de producirse la mezcla de reacción la única especie presente es el ${}^t\text{BuOCl}$.

Disolución de bencilamina

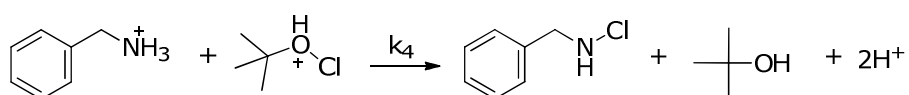
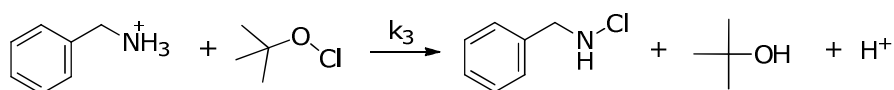
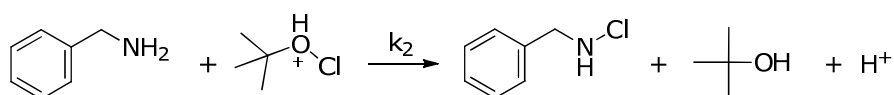
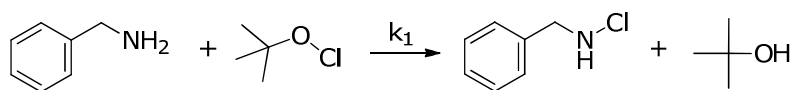
La bencilamina es una amina primaria. Es una base débil cuyo equilibrio de ionización es:



Como ya se ha mencionado, en la reacción de cloración de bencilamina con hipoclorito sódico, existen diferencias en los valores de pK_a encontrados en la bibliografía para esta amina (Tabla 3.2.1-13). En este trabajo se ha utilizado el valor de $\text{pK}_a = 9,37$ y, de acuerdo con el diagrama de distribución de las especies participantes en este equilibrio, Figura 3.2.1-17, se puede observar que en el intervalo de estudio de la reacción de cloración de bencilamina con ${}^t\text{BuOCl}$, $\text{pH} = 6-7$, la especie predominante es la bencilamina protonada.

Posibles etapas determinantes en la velocidad de reacción

Teniendo en cuenta los equilibrios de ionización de los dos reactivos en disolución acuosa se pueden proponer cuatro posibles etapas determinantes para la velocidad de reacción.



La ecuación de velocidad para cada uno de estos procesos será:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{}^t\text{BuOCl}]$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{}^t\text{BuOHCl}^+]$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{}^t\text{BuOCl}]$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{}^t\text{BuOHCl}^+]$$

Realizando un balance de materia a la concentración de cloro total, $[\text{}^t\text{BuOCl}]_T$, y de amina total, $[\text{Am}]_T$, presentes en el medio de reacción:

$$[\text{}^t\text{BuOCl}]_T = [\text{}^t\text{BuOCl}] + [\text{}^t\text{BuOHCl}^+]$$

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

Se pueden expresar las ecuaciones de velocidad en función de la concentración total de cloro y de amina:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Considerando que las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento y a valores de pH constante, las ecuaciones de velocidad se pueden escribir de la forma:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}1} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}2} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}3} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}4} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T$$

Donde las constantes de velocidad k_{obs} , en cada caso, representan una expresión que es función de la concentración de amina total y de la concentración de H_3O^+ .

$$k_{obs1} = k_1 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs3} = k_3 \times [Am]_T \times \frac{[H_3O^+]}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs4} = k_4 \times [Am]_T \times \frac{[H_3O^+]}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+]}{K_1 + [H_3O^+]}$$

En la Figura 3.2.3-7 se muestra el comportamiento de la constante de velocidad frente al pH, para cada una de las posibles etapas que se han planteado. En esta representación sólo se ha considerado el valor bibliográfico de la constante de ionización de la bencilamina a 25 °C ($pK_2=9,37$) ya que no se ha encontrado un valor para la constante de equilibrio referida al tert-butilhipoclorito ni tampoco se han considerado la concentración de amina total ni la constante de velocidad para cada etapa.

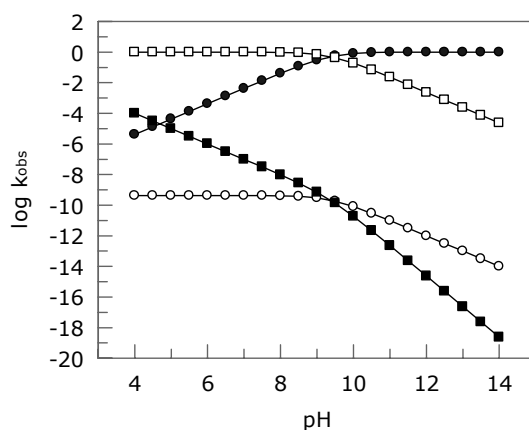


Figura 3.2.3-7: Representación de las etapas teóricas. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

El perfil de pH correspondiente a la etapa 1 muestra, a valores de $\text{pH} < 8$, un aumento de la constante de velocidad al aumentar el pH del medio y, por encima de este valor de pH la constante de velocidad sería independiente del pH. Esta etapa 1 es la única que permite justificar los resultados experimentales obtenidos en el estudio cinético realizado en el intervalo de pH entre 6 y 7.

En esta representación se puede observar que los perfiles de pH correspondientes a las etapas 2 y 3 son idénticos por lo que se puede decir que estas etapas son indistinguibles cinéticamente. Estas etapas no permiten justificar los resultados experimentales.

El perfil de la etapa 4, no es consistente con los resultados experimentales, además esta posibilidad se descarta ya que implicaría que la reacción tendría lugar a través de dos especies protonadas.

Por tanto, de acuerdo con lo que se deduce en la Figura 3.2.3-10, la etapa determinante de la velocidad de reacción debe ser la etapa 1. Para esta etapa la ecuación de la constante de velocidad es:

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times [\text{Am}]_{\text{T}} \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En esta ecuación se pueden realizar las siguientes simplificaciones dado que el estudio de la reacción se ha realizado en un rango de pH (6-7), correspondiente a una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a = 6,8$). En estas condiciones de pH, se va a cumplir que:

a) $[\text{H}^+] \gg K_2$ y,

b) $K_1 \gg [\text{H}^+]$

Introduciendo estas aproximaciones en la ecuación anterior, la ecuación se reduce a:

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Am}]_{\text{T}}$$

De las dos aproximaciones que se han introducido:

- la primera, $[\text{H}^+] \gg K_2$, se va a cumplir siempre para $\text{pH} < 8$, dado que $K_2 = 10^{-9,37}$ y $\text{pK}_2 = 9,37$.

- la segunda aproximación es un poco más incierta porque se desconoce el valor de K_1 , aunque se supone que ha de ser un valor pequeño y su pK_1 con bastante seguridad ha de ser menor que 3.

Se puede observar que la expresión deducida para la etapa 1 y, simplificada para $pH < 8$, representa una expresión lineal de la constante de velocidad aparente con la inversa de la concentración de protones.

Todas las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento siendo la concentración de bencilamina 10 veces mayor que la concentración de tert-butilhipoclorito, por lo que la expresión para la constante de velocidad de segundo orden será:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs1}}{[Am]_T}$$

$$k_{2nd} = k_1 \times \frac{K_2}{[H_3O^+]}$$

En la Figura 3.2.3-8, se muestran los resultados de la Tabla 3.2.3-1 comprobándose que se cumple la ecuación deducida del mecanismo, a partir de cuya pendiente se puede calcular la constante de velocidad k_1 .

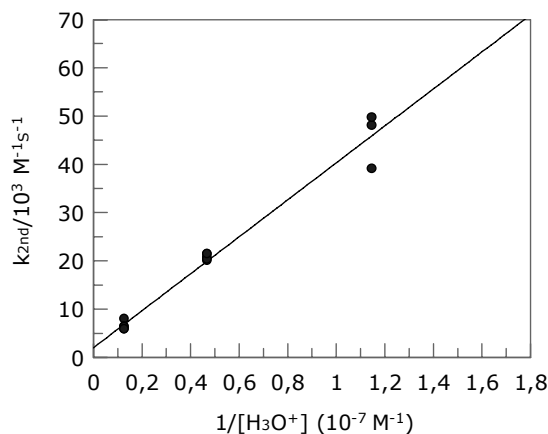


Figura 3.2.3-8: Representación lineal de k_{2nd} en función de la $[H_3O^+]$. $\lambda=235 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=10^{-4} \text{ M}$, $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]_T=0,1 \text{ M}$.

Este mecanismo conduce a una ecuación para la constante de velocidad que permite justificar:

a) el orden uno con respecto al $t\text{BuOCl}$,

b) el orden uno con respecto a la concentración de bencilamina y,

c) para $\text{pH} < 8$ permite justificar la dependencia lineal entre la constante de velocidad y el inverso de la concentración de protones, Figura 3.2.3-8, o lo que es lo mismo, la relación lineal entre el logaritmo de la constante de velocidad y el pH con una pendiente uno, Figura 3.2.3-6.

$$\log k_{\text{obs}1} = \log (k_1 K_2 [\text{Am}]_T) - \text{pH}$$

O bien:

$$\log k_{2\text{nd}} = \log (k_1 K_2) - \text{pH}$$

Cálculo de k_1

La ecuación de velocidad deducida a partir del mecanismo propuesto permite calcular el valor de la constante de velocidad k_1 . Los valores obtenidos a partir de cada uno de los experimentos realizados se recogen en la Tabla 3.2.3-5, considerándose el valor de la constante de velocidad, k_1 , para la reacción del $t\text{BuOCl}$ con bencilamina como el valor medio de cada uno de ellos.

$$k_1 = k_{\text{obs}1} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 [\text{Am}]_T} \quad K_2 = 10^{-9,37}$$

Tabla 3.2.3-5: Cálculo de la constante de velocidad k_1 para cada uno de los experimentos realizados.

$[Am]_T/M$	pH	k_{obs}/s^{-1}	$k_1/10^7 M^{-1}s^{-1}$
0,001	6,66	20 ± 2	1,03
0,002	6,68	$41,4 \pm 0,8$	1,01
0,003	6,67	63 ± 3	1,05
0,004	6,68	81 ± 2	0,99
0,005	6,67	106 ± 5	1,06
0,001	7,06	48 ± 2	0,98
0,002	7,06	76 ± 2	0,78
0,003	7,06	149 ± 6	1,01
0,001	6,12	$7,9 \pm 0,3$	1,40
0,002	6,11	$11,6 \pm 0,2$	1,06
0,003	6,10	$19,0 \pm 1,0$	1,18
0,004	6,11	$25,0 \pm 2,0$	1,14
0,005	6,10	$29,0 \pm 2,0$	1,08

$$\overline{k_1} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$$

La representación de este perfil teórico $\log k_{2nd}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.2.3-9.

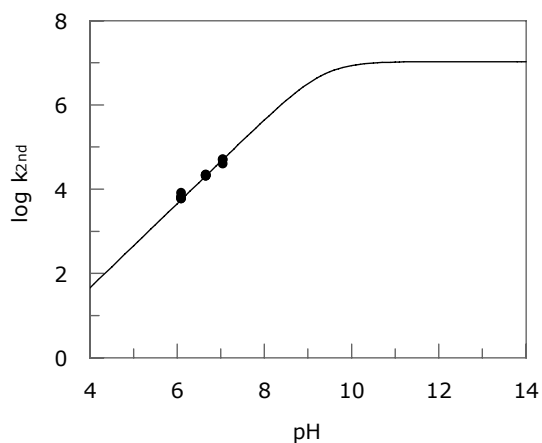


Figura 3.2.3-9: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

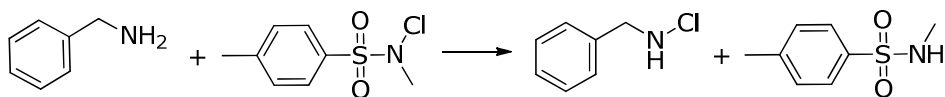
Como se verá en el capítulo 3.5, los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de la bencilamina con $t\text{BuOCl}$ son similares a los obtenidos en la reacción de este agente clorante con dimetilamina y glicina. La revisión bibliográfica no aporta ninguna información sobre estudios cinéticos realizados utilizando $t\text{BuOCl}$ como agente clorante de compuestos orgánicos nitrogenados, por lo que se carece de referencias con las cuales comparar nuestros datos; sin embargo, dado la estructura de la molécula de $t\text{BuOCl}$ debe esperarse que su comportamiento como oxidante y como agente clorante sea similar a ClO^- o HOCl .

Una pequeña discusión de toda la información obtenida se realizará conjuntamente en el capítulo 3.5, una vez presentados los resultados obtenidos en las tres reacciones estudiadas.

3.2.4.- REACCIÓN DE CLORACIÓN CON N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA (NCNMPT)

Para terminar el estudio cinético de las reacciones de formación de N-clorobencilamina se han realizado algunos experimentos utilizando como agente clorante N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida, que forma parte de una familia de compuestos clorantes tipo cloramina-T (CAT) y cloramina-B (CAB), utilizados con frecuencia en reacciones de halogenación.

El esquema general de la reacción de cloración de bencilamina con este agente clorante puede escribirse de la siguiente forma:



Los experimentos realizados han tenido por objetivo determinar el orden de reacción con respecto a la concentración de ambos reactivos y, obtener una posible ecuación de velocidad deducida de un mecanismo que sea compatible con los resultados experimentales.

Reactivos

Para realizar los experimentos ha sido necesario preparar disoluciones de reactivos que luego han sido utilizadas en los estudios cinéticos, siguiendo unos protocolos que se han indicado en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida 0,05 M: se ha preparado una disolución de NCNMPT en acetonitrilo, cada día, utilizando el reactivo sintetizado previamente.
- Disolución de bencilamina 0,05 M: Las disoluciones se han preparado a partir de bencilamina comercial. La bencilamina en disolución presenta un pH mayor que el pK_a y, con el fin de obtener disoluciones de amina con valores de pH próximos al valor del pK_a de la bencilamina, se ha adicionado el volumen necesario de una disolución valorada de $HClO_4$, consiguiendo de este modo bajar el pH de la disolución.
- Disolución de ácido perclórico 2 M.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.
- Disolución reguladora: se ha utilizado una disolución reguladora de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$.
- Disolución de hidróxido sódico 1,94 M.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos, descritos en el capítulo 3.1.1:

- Espectrofotómetro UV-Vis: se ha utilizado para realizar los estudios previos.
- Termostato.
- Espectrofotómetro de flujo detenido: con mezclado asimétrico, se ha utilizado para el seguimiento de la reacción.
- pH-metro.

Mezcla de reacción

La disolución de NCNMPT se ha preparado a diario utilizando como disolvente acetonitrilo con el fin de evitar la hidrólisis de este compuesto antes de que se produzca la mezcla de reacción. Para minimizar el efecto del acetonitrilo se ha utilizado el espectrofotómetro de flujo detenido con mezclado asimétrico, añadiendo un volumen de este reactivo por cada veinticinco volúmenes de la disolución acuosa. El volumen de la disolución de NCNMPT añadido ha sido siempre menor del 4 % con respecto al volumen total de la mezcla de reacción, por lo que se ha considerado que el acetonitrilo utilizado como disolvente de la NCNMPT no va a tener influencia en el proceso de reacción.

Todas las experiencias se han realizado a temperatura constante, condiciones de pH constante y con concentraciones de reactivos en las que se ha podido aplicar la condición de aislamiento, siendo la NCNMPT el reactivo limitante.

Selección de la longitud de onda

Para determinar la longitud de onda de trabajo que permitirá realizar el seguimiento de la reacción, se han realizado espectros de cada uno de los reactivos por separado y de la mezcla de reacción entre 200 y 400 nm.

El estudio de la reacción se realizará a 240 nm ya que a esta longitud de onda la variación en la absorbancia de la mezcla de reacción con respecto a cada uno de los reactivos es significativa, tal y como se muestra en la Figura 3.2.4-1.

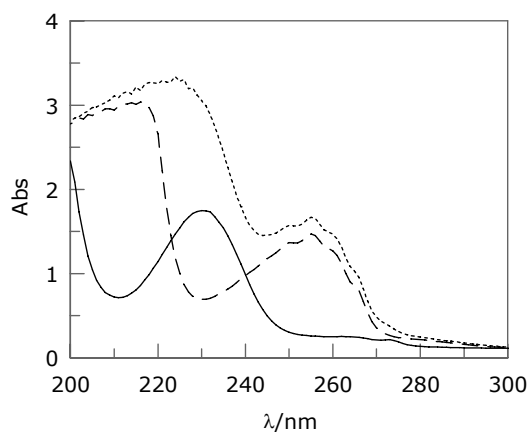


Figura 3.2.4-1: Espectro de absorción de reactivos y mezcla de reacción. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 — [NCNMPT] = $2 \times 10^{-4}\text{ M}$, — [Am]_T = $5 \times 10^{-3}\text{ M}$, [H₃BO₃/H₂BO₃⁻]_T = 0,1 M,
 Mezcla de reacción

Ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta la información que se ha obtenido en los estudios de las reacciones de cloración de bencilamina se puede proponer la siguiente ecuación de velocidad para la reacción de esta amina con NCNMPT:

$$v = - \frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = \frac{d[\text{N-clorobencilamina}]}{dt} =$$

$$= k [\text{Bencilamina}]^a [\text{NCNMPT}]^b [\text{H}^+]^c$$

Todas las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento estando la bencilamina por lo menos diez veces en exceso con respecto a la concentración del agente clorante. Por otra parte, en cada experiencia se ha utilizado una disolución reguladora para mantener el pH constante durante toda la reacción, esto permite considerar que los términos concentración de bencilamina y concentración de protones permanecen constantes durante la reacción, por lo que:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NCNMPT}]^b$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{H}^+]^c$$

Orden respecto a la NCNMPT

Si se supone que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCNMPT, la ecuación de velocidad integrada queda de la forma:

$$[\text{NCNMPT}]_t = [\text{NCNMPT}]_o \times e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, la ecuación de velocidad se puede expresar:

$$A_t = A_{\infty} + (A_o - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_o - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

Donde A_o representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

El buen ajuste de los datos absorbancia-tiempo a la ecuación integrada de orden uno, Figura 3.2.4-2, permite confirmar que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCNMPT y, calcular la constante de velocidad (k_{obs}).

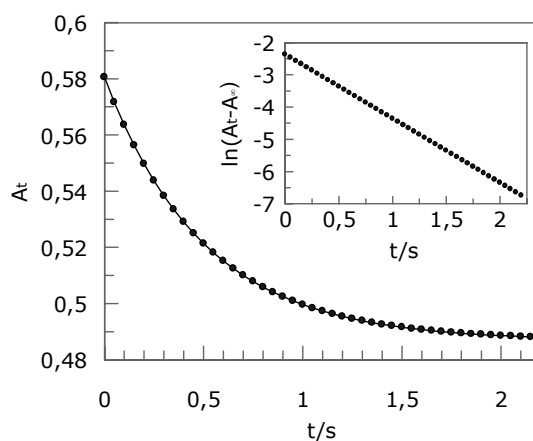


Figura 3.2.4-2: Ajuste de los datos a la ecuación exponencial de orden uno. $\lambda=240$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $\text{pH}=8,92$, $[\text{NCNMPT}]=5 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Am}]_T=0,025$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_T=0,1$ M.

Cada experimento cinético se ha repetido entre cuatro y siete veces, determinándose en cada caso la constante de velocidad mediante el programa de cálculo existente en el software de control del espectrofotómetro de flujo detenido.

La reproducibilidad de los resultados ha sido muy buena, produciéndose en casi todos los casos desviaciones menores del 3 % con respecto a la media. En aquellos casos, en los que las desviaciones han sido mayores se han rechazado los experimentos y se han vuelto a realizar en su totalidad. En la Tabla 3.2.4-1, se muestran algunos resultados de los experimentos.

Tabla 3.2.4-1: Reproducibilidad de los resultados cinéticos. Influencia de la concentración de bencilamina a $pH_m=8,91$. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{NCNMPT}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_T=0,1\text{ M}$.

Nº Exp.	[B]=0,0005 M		[B]=0,001 M		[B]=0,0025 M		[B]=0,005 M	
	pH=8,91		pH=8,93		pH=8,92		pH=8,90	
	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	%
1	0,42	1,21	0,78	0,91	1,99	0,38	3,94	4,36
2	0,41	1,31	0,80	3,88	1,96	1,13	3,80	0,78
3	0,41	0,48	0,78	0,73	2,01	1,28	3,82	1,39
4	0,41	0,15	0,79	2,06	2,00	0,83	3,52	6,54
5	0,42	1,62	0,76	1,54	1,89	5,01		
6	0,41	1,79	0,75	2,35	2,06	3,65		
7			0,74	3,66				
$\overline{k_{\text{obs}}}$	0,413		0,77		1,99		3,8	
s	0,006		0,02		0,06		0,2	

$$\% = \left| \left(\overline{k_{\text{obs}}} - k_{\text{obs}} \right) \times 100 / \overline{k_{\text{obs}}} \right|$$

En Figuras 3.2.4-3 y 3.2.4-4, se pueden observar la distribución de los resultados experimentales obtenidos.

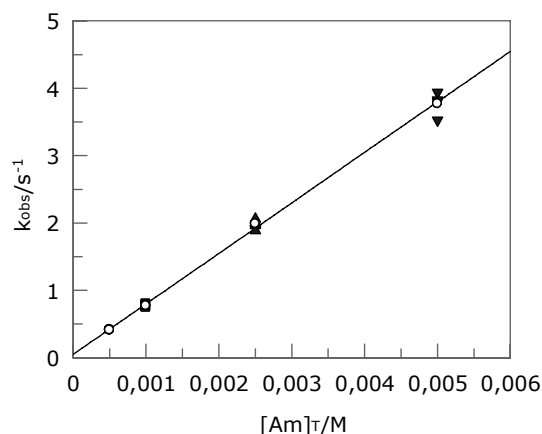


Figura 3.2.4-3: Distribución de los datos experimentales (Datos de la Tabla 3.2.4-5). ○ Valores medios.

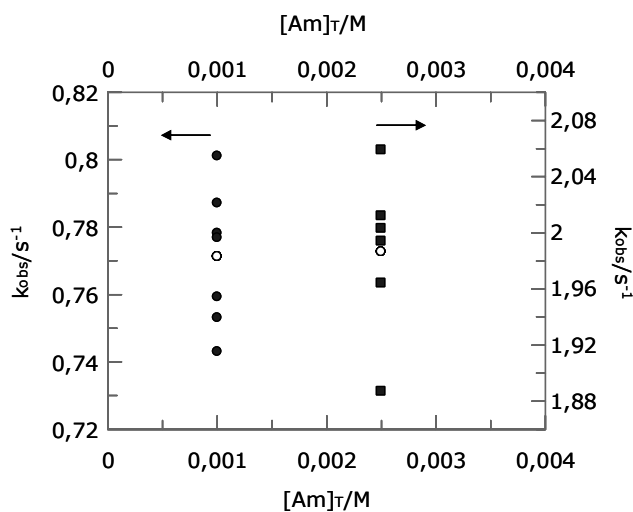


Figura 3.2.4-4: Distribución de los resultados experimentales (Datos de la Tabla 3.2.4-5). ● [Am]_T=0,001 M, ■ [Am]_T=0,0025 M, ○ Valores medios.

Influencia de la concentración de bencilamina

La influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad se ha determinado variando la concentración de bencilamina y, manteniendo constante la concentración de NCNMPT, la concentración de la disolución reguladora de H₃BO₃/H₂BO₃⁻ (pK_a=9,27), la temperatura y la fuerza iónica.

Los resultados experimentales obtenidos se resumen en la Tabla 3.2.4-2, en donde se resumen tres series de experiencias realizadas a tres valores de pH diferentes y, en cada serie (pH constante) se ha variado la concentración de bencilamina. Se puede observar en cada una de ellas un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de bencilamina.

Tabla 3.2.4-2 Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=240$ nm, $T=25$ °C, $[\text{NCNMPT}]=5 \times 10^{-5}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,1$ M, $I=0,5$ M, a distintos valores de pH.

pH _m	[Am] _T /M	k _{obs} /s ⁻¹	k _{2nd} /10 ² M ⁻¹ s ⁻¹	pH
9,60	0,0005	1,48 ± 0,05	29,6 ± 1,0	9,59
	0,001	2,63 ± 0,07	26,3 ± 0,7	9,60
	0,0025	7,3 ± 0,2	29,2 ± 0,8	9,60
9,08	0,0005	0,58 ± 0,01	11,6 ± 0,2	9,05
	0,001	1,14 ± 0,03	11,4 ± 0,3	9,10
	0,0025	2,93 ± 0,07	11,7 ± 0,3	9,10
	0,005	5,7 ± 0,2	11,4 ± 0,4	9,08
8,91	0,0005	0,413 ± 0,006	8,3 ± 0,1	8,91
	0,001	0,77 ± 0,02	7,7 ± 0,2	8,93
	0,0025	1,99 ± 0,06	8,0 ± 0,2	8,92
	0,005	3,8 ± 0,2	7,6 ± 0,4	8,90

Si se supone que el orden de reacción con respecto a la concentración de amina es $a=1$, la ecuación de la constante de velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Bencilamina}]^a [\text{H}^+]^c$$

Y se puede definir una constante de orden dos:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Bencilamina}]}$$

por lo que:

$$k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^c$$

En la Tabla 3.2.4-2 se incluyen también los valores de k_{2nd} calculados para cada uno de los experimentos realizados utilizando la expresión anterior, pudiendo observarse que, para cada una de las series estudiadas, el valor de la constante k_{2nd} es prácticamente constante.

La Figura 3.2.4-5 muestra la relación lineal existente entre la constante de velocidad (k_{obs}) y la concentración de bencilamina, lo que permite confirmar que la reacción es de orden uno respecto a la concentración de amina, $a=1$.

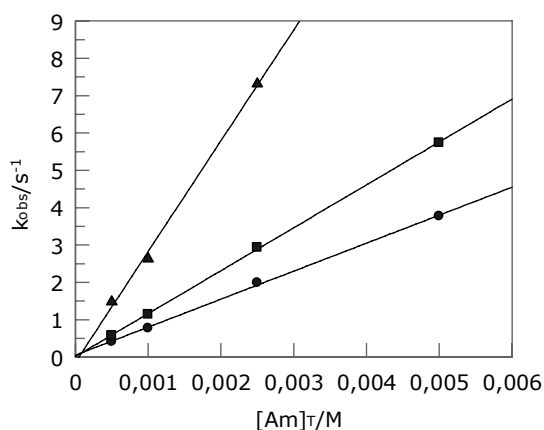


Figura 3.2.4-5: Influencia de la concentración de bencilamina sobre la constante de velocidad. $\lambda=240$ nm, $T=25$ °C, $[NCNMPT]=5 \times 10^{-5}$ M, $[H_3BO_3/H_2BO_3^-]_T=0,1$ M, $I=0,5$ M, a distintos valores de pH. ● $pH_m=8,91$, ■ $pH_m=9,08$, ▲ $pH_m=9,60$.

Tabla 3.2.4-3: Resultados de los ajustes de k_{obs} vs. $[Am]_T$ para cada serie.

	$pH_m=8,91$	$pH_m=9,08$	$pH_m=9,60$
O.O	$0,05 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,03$	$-1,5 \pm 0,3$
Pdte.	$(7,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(11,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(30 \pm 2) \times 10^2$
r	0,9996	0,9990	0,9985
$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$(7,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(11,5 \pm 0,1) \times 10^2$	$(30 \pm 2) \times 10^2$

Los ajustes por mínimos cuadrados de los resultados experimentales permiten calcular el valor de k_{2nd} para cada serie de experiencias. Estos resultados se resumen en la Tabla 3.2.4-3, y son coincidentes con los que se deducen de la Tabla 3.2.4-2.

Los resultados obtenidos para la constante de velocidad de segundo orden, k_{2nd} , muestran que estos valores aumentan con el pH, en el intervalo de pH estudiado.

Mecanismo y discusión

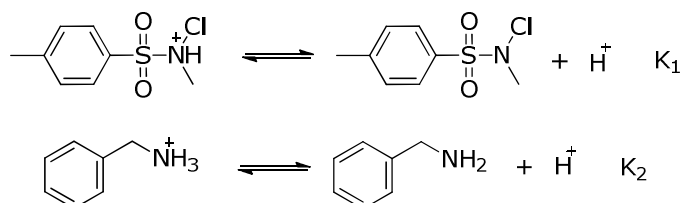
Para proponer un posible mecanismo de reacción es necesario establecer cuales son las posibles especies reactivas presentes en el medio. En el caso de la bencilamina se ha indicado, en las reacciones estudiadas anteriormente, la existencia de un equilibrio de protonación con un $pK_2=9,37$; en las condiciones en las que se han realizado los experimentos, $pH=8,91-9,60$, van a coexistir la bencilamina protonada y la bencilamina libre.

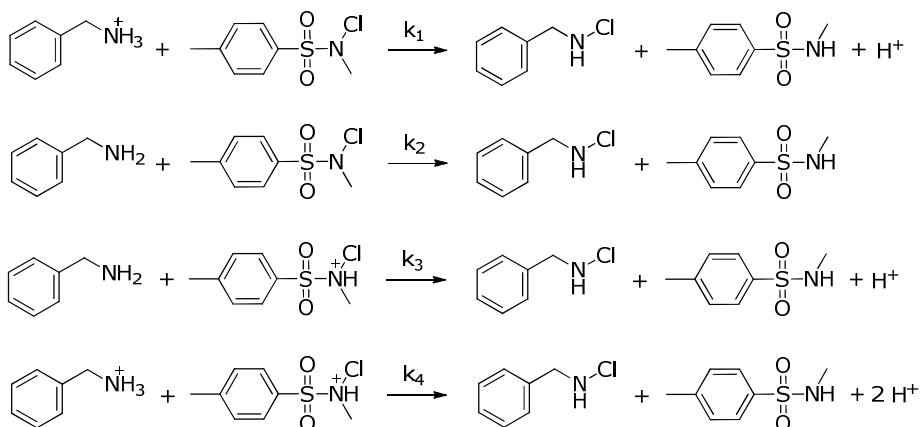
No se ha encontrado información sobre reacciones de cloración de aminas con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida (NCNMPT); sin embargo, hay estudios sobre reacciones de cloración de aminas utilizando como agentes clorantes la cloramina-T (CAT) y la cloramina-B (CAB). La NCNMPT presenta una estructura muy similar a la CAT, lo que hace suponer que el mecanismo de reacción para las reacciones de cloración con ambos reactivos deben ser muy similares.

Cuando tenemos disoluciones acuosas de NCNMPT, pueden tener lugar dos procesos diferentes que podrían condicionar su reactividad. Por una parte, este tipo de compuestos pueden sufrir procesos de hidrólisis que originarían en el medio la presencia de HOCl o ClO^- . Por otra parte, la NCNMPT puede sufrir un proceso de protonación y aunque el pK_a de este proceso no está disponible en la bibliografía, podemos suponer, en concordancia con otros resultados, que debe ser muy pequeño, en todo caso menor de 3. Por esta razón, en las condiciones de pH en las que se han realizado las experiencias, la única especie de NCNMPT presente en el medio es la especie sin protonar.

Dado que la adición del clorante a la mezcla de reacción se realiza estando este disuelto en acetonitrilo, tenemos garantizado que en el momento de la mezcla no se encuentra hidrolizado y que el proceso de hidrólisis, en principio más lento que el de cloración, no va a interferir en la reacción de NCNMPT con bencilamina.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, podríamos suponer que en la mezcla de reacción se pueden producir las siguientes etapas.





Las ecuaciones de velocidad para cada una de las posibles etapas son:

$$v_1 = -\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{NCNMPT}]$$

$$v_2 = -\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCNMPT}]$$

$$v_3 = -\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_3 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCNMPT}^+]$$

$$v_4 = -\frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_4 \times [\text{RNH}_3^+] \times [\text{NCNMPT}^+]$$

Expresando las concentraciones de RNH_2 y NCNMPT en función de las concentraciones totales, $[\text{Am}]_T$ y $[\text{NCNMPT}]_T$ respectivamente:

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

$$[\text{NCNMPT}]_T = [\text{NCNMPT}] + [\text{NCNMPT}^+]$$

Dado que las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento y la constante, calculada a partir de cada experimento, ha sido k_{obs} , las expresiones de la velocidad de reacción para cada una de las etapas posibles serían:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}1} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}2} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$v_3 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}3} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$v_4 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs}4} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

Siendo en cada caso:

$$k_{\text{obs}1} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}2} = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}3} = k_3 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$k_{\text{obs}4} = k_4 \times [\text{Am}]_T \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

La dependencia de las constantes de velocidad con el pH, de acuerdo con las expresiones anteriores se muestra en la Figura 3.2.4-6.

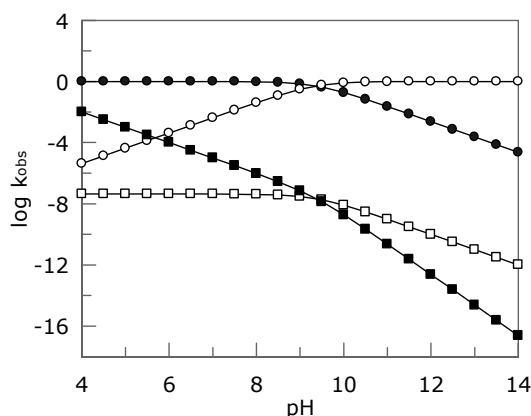


Figura 3.2.4-6: Representación teórica del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

Esta representación nos indica que si la reacción está controlada por las etapas 3 y 4, la constante de velocidad debe mantenerse constante para valores de $\text{pH} < 8$ y al aumentar el pH, por encima de este valor, debe producirse una disminución en el valor de la constante de velocidad. Esta previsión es contraria a los resultados experimentales, lo que nos permite descartar estas etapas como etapas determinantes de la velocidad de reacción.

La etapa 1, tampoco va a tener importancia porque conduce a una dependencia de la velocidad frente al pH diferente a la que se produce experimentalmente. Por tanto, supondremos que la reacción transcurre en su totalidad por la etapa 2, por lo que la relación entre las constantes experimentales obtenidas y las constantes establecidas en el mecanismo de reacción sería la siguiente:

$$k_{\text{obs}2} = k_2 \times [\text{Am}]_{\text{T}} \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Teniendo en cuenta que en las condiciones de trabajo: $K_1 \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$, la ecuación anterior se reduce a:

$$k_{\text{obs}2} = k_2 \times [\text{Am}]_{\text{T}} \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Esta ecuación permite calcular el valor de la constante de velocidad k_2 para el proceso de la etapa 2, a partir de los resultados experimentales:

$$k_2 = k_{obs2} \times \frac{K_2 + [H_3O^+]}{K_2 \times [Am]_T}$$

El cálculo de la constante de velocidad, k_2 , para cada uno de los experimentos realizados de acuerdo con la expresión anterior, se muestra en la Tabla 3.2.3-7.

Tabla 3.2.3-7: Cálculo de k_2 para cada uno de los experimentos realizados.

[Am] _T /M	pH	k_{obs}/s^{-1}	$k_2/10^3 M^{-1}s^{-1}$
0,0005	9,59	$1,48 \pm 0,05$	4,74
0,001	9,60	$2,63 \pm 0,07$	4,19
0,0025	9,60	$7,3 \pm 0,2$	4,64
0,0005	9,05	$0,58 \pm 0,01$	3,58
0,001	9,10	$1,14 \pm 0,03$	3,26
0,0025	9,10	$2,93 \pm 0,07$	3,35
0,005	9,08	$5,7 \pm 0,2$	3,36
0,0005	8,91	$0,413 \pm 0,006$	3,21
0,001	8,93	$0,77 \pm 0,02$	2,89
0,0025	8,92	$1,99 \pm 0,06$	3,04
0,005	8,90	$3,8 \pm 0,2$	3,00
$\overline{k_2} = (3,6 \pm 0,6) \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$			

Las representaciones de este perfil teórico, $\log k_{2nd}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.2.4-7.

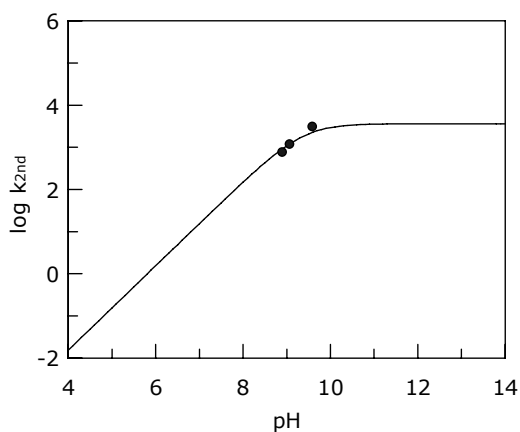
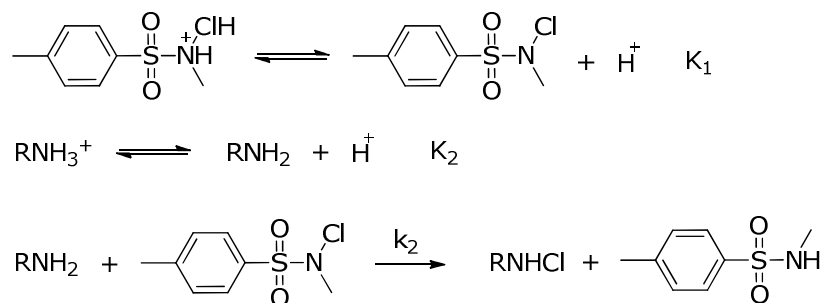


Figura 3.4.2-7: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

De acuerdo con todo lo anterior, el mecanismo a través del cual parece producirse la reacción entre NCNMPT y una amina podría representarse por el siguiente esquema.

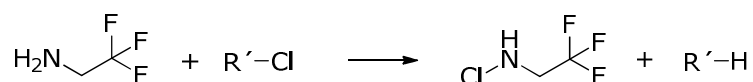


$$v_2 = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCNMPT}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Este mecanismo propuesto permite interpretar todos los resultados experimentales obtenidos. Una amplia discusión de las reacciones de NCNMPT con compuestos orgánicos nitrogenados se realizará en el capítulo 3.4, donde se comparan los resultados obtenidos en las 10 reacciones estudiadas con este agente clorante en esta tesis doctoral.

3.3. REACCIONES DE FORMACIÓN DE N-CLORO- 2,2,2 TRIFLUOROETILAMINA CON DIFERENTES AGENTES CLORANTES

Un segundo grupo de estudios cinéticos que se ha llevado a cabo es el estudio de las reacciones de cloración de 2,2,2-trifluoroetilamina con N-clorosuccinimida, con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida y tert-butilhipoclorito. De forma general, la reacción que tiene lugar es la formación de la N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina, que puede escribirse mediante la siguiente ecuación, en donde se representa por R'-Cl el clorante correspondiente:

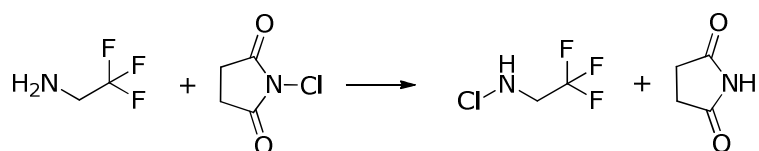


La 2,2,2-trifluoroetilamina es un líquido transparente incoloro. Es una amina primaria que se caracteriza por presentar las mismas características generales que las aminas primarias, entre las que se podrían destacar: es un compuesto polar que puede actuar como nucleófilo y en disolución acuosa es una base débil. Además, esta amina posee tres enlaces C—F, lo que hace que este compuesto posea las propiedades de los compuestos químicos fluorados de gran interés para la industria química y las industrias mecánicas, principalmente debido a la estabilidad del enlace C—F, sus propiedades hidrofóbicas y su resistividad térmica.

Para simplificar la nomenclatura de esta amina se empleará la letra R para hacer referencia a la cadena hidrogenocarbonada.

3.3.1.-REACCIÓN DE CLORACIÓN CON N-CLOROSUCCINIMIDA (NCS)

La reacción objeto de estudio se puede representar por el siguiente esquema:



Con el fin de estudiar esta reacción se han programado un conjunto de experiencias que tienen por objetivo:

- estudiar la influencia que las condiciones experimentales ejercen sobre la velocidad de reacción,
- obtener la ecuación de velocidad experimental y,
- proponer un mecanismo de reacción compatible con los resultados experimentales.

Para llevar a cabo estos experimentos ha sido necesario preparar un conjunto de disoluciones de reactivos que se indican a continuación, y utilizar una instrumentación que también se especifica, y que se describe más detalladamente en el capítulo 3.1.1.

Reactivos

- o Disolución de N-clorosuccinimida 0,026 M: se ha preparado, cada día, por pesada del producto recristalizado utilizando como disolvente acetonitrilo.
- o Disolución de 2,2,2-trifluoroetilamina 0,5 M: se han preparado distintas disoluciones acuosas de amina manteniendo siempre la concentración total 0,5 M pero añadiendo distintas cantidades de NaOH para obtener en el medio diferentes porcentajes de amina libre. Se ha utilizado la 2,2,2-trifluoroetilamina hidrociorada del 98% de riqueza de la casa comercial Aldrich.

Disolución al 50 % de amina libre: se pesa 1,694 g de amina hidrociorada, se añaden 3,12 ml de NaOH 2 M y se enrasa con agua a 25 ml. Se obtiene así una disolución al 50 % de amina libre. De forma similar se han preparado las otras disoluciones de amina.

- o Disolución de NaOH 2 M.
- o Disoluciones reguladoras: para controlar el pH del medio se han empleado distintas disoluciones reguladoras de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, preparadas tal como se indica en el apartado 3.1.1.
- o Disolución de perclorato sódico 2 M.

Instrumental

- o Espectrofotómetro de flujo detenido: se ha utilizado un mezclado asimétrico para el estudio cinético de la reacción excepto cuando se ha utilizado el tampón $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, dado que en estas condiciones ($\text{pH} < 5$) la reacción ha sido suficientemente lenta como para que se pudiera estudiar sin utilizar la técnica de stopped-flow.

- Espectrofotómetro UV-Vis: se ha utilizado para realizar los estudios previos y, para el seguimiento de la reacción en presencia de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
- Termostato.
- pH-metro.

Ecuación de velocidad

De acuerdo con la información bibliográfica y la obtenida en este trabajo para otras aminas primarias, la ecuación propuesta para describir la cinética de la reacción de formación de la N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina debe ser del tipo:

$$v = -\frac{d[\text{NCS}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k [\text{Am}]_T^a [\text{H}^+]^b [\text{NCS}]^c$$

a, b y c, representan los órdenes de reacción con respecto a la concentración de 2,2,2-trifluoroetilamina, de N-clorosuccinimida y de protones presentes en el medio respectivamente.

Se han programado un conjunto de experimentos que tienen por objetivo comprobar el cumplimiento de esta ecuación y calcular los órdenes de reacción a, b y c. Todo el estudio se ha realizado en condiciones de aislamiento estando la concentración de amina en exceso, por lo menos 10 veces mayor que la concentración de NCS, y se ha mantenido constante el pH del medio utilizando disoluciones reguladoras; en estas condiciones, la expresión anterior se puede simplificar dado que el término de la concentración de amina y el de la concentración de protones van a permanecer prácticamente constantes durante toda la reacción, por lo que:

$$v = -\frac{d[\text{NCS}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{NCS}]^c$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Am}]_T^a [\text{H}^+]^b$$

Selección de la longitud de onda

Para seleccionar la longitud de onda más adecuada para el seguimiento de la reacción, se ha realizado un estudio espectrofotométrico de cada uno de los reactivos por separado y de la mezcla de reacción entre 200 y 400 nm.

En la Figura 3.3.1-1 se muestran las curvas espectrofotométricas obtenidas para cada uno de los reactivos y para la mezcla de reacción en

condiciones similares a las que posteriormente se han realizado los estudios cinéticos. Puede observarse que, al producirse la mezcla de reacción, aparece una banda de absorción entorno a 250 nm que es característica de las N-cloraminas. Estos resultados permiten establecer que la longitud de onda de 250 nm es la más adecuada para el seguimiento de la reacción.

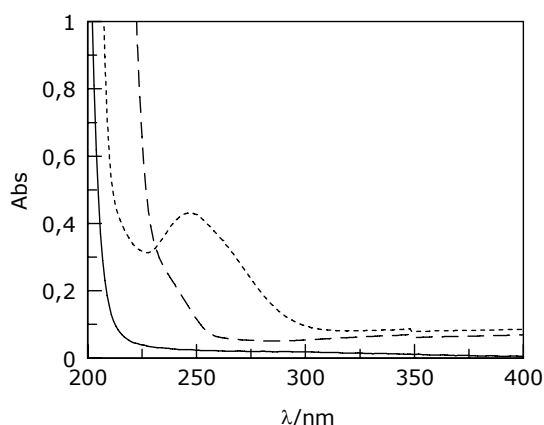


Figura 3.3.1-1: Estudios de absorción Uv-Vis.

— — [NCS]=10⁻³M — [Am]_T=10⁻²M - - - - Mezcla de reacción

Orden de reacción respecto a la N-clorosuccinimida

Una vez seleccionada la longitud de onda de trabajo, se ha procedido a evaluar el orden de reacción. El estudio de esta reacción de cloración se ha realizado en condiciones de aislamiento, manteniendo la concentración de 2,2,2-trifluoroetilamina 10 veces mayor que la de N-clorosuccinimida.

Los estudios sobre las reacciones de halogenación de aminas, que se han encontrado en la bibliografía, establecen que la reacción es de orden uno con respecto al agente halogenante por lo que, cabe esperar que la reacción de formación de la N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina sea también de orden uno respecto a la NCS.

$$\ln[\text{NCS}]_t = \ln[\text{NCS}]_0 - k_{\text{obs}} t$$

Relacionando la absorbancia y la concentración, a través de la ley de Lambert-Beer, la ecuación integrada de pseudo-orden uno queda de la forma:

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

En las Figuras 3.3.1-2 y 3.3.1-3 se muestran ejemplos de los buenos ajustes de los datos experimentales a las ecuaciones de orden uno en su forma exponencial o logarítmica, tanto de los obtenidos con el espectrofotómetro de flujo detenido como los obtenidos con el espectrofotómetro CARY.

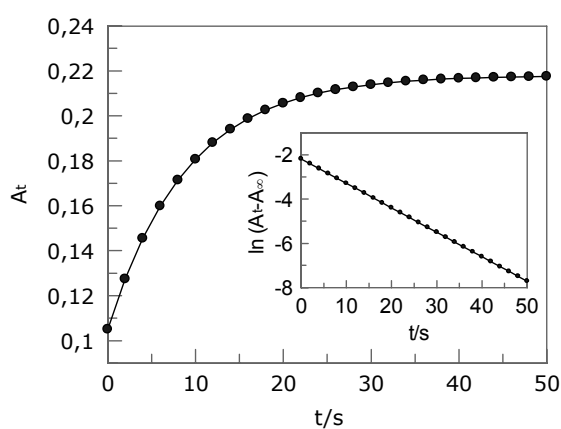


Figura 3.3.1-2: Resultados cinéticos obtenidos mediante el espectrofotómetro de flujo detenido. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCS]=10^{-3}$ M, $[Am]_T=0,05$ M, $pH_m=5,40$.

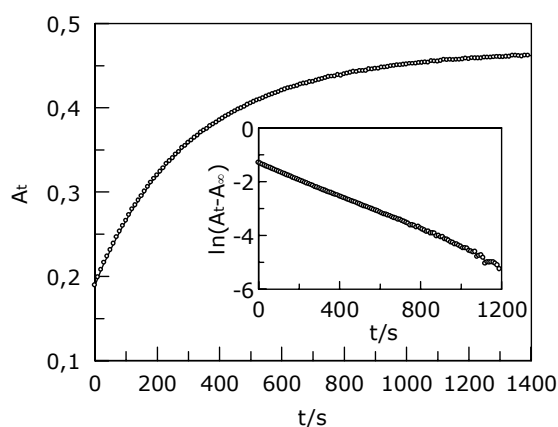


Figura 3.3.1-3: Resultados cinéticos obtenidos mediante el espectrofotómetro CARY. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCS]=10^{-3}$ M, $[Am]_T=10^{-2}$ M, $pH_m=4,43$, $[CH_3COOH/CH_3COO^-]_T=0,01$ M.

El tratamiento por mínimos cuadrados ha permitido comprobar el buen cumplimiento de la ecuación cinética de orden uno, demostrando así que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de NCS ($c=1$) y calculando para cada experimento el valor de la constante de velocidad k_{obs} .

Cada experimento realizado con la técnica de stopped-flow se ha repetido entre 5 y 10 veces, calculando en cada caso la constante de velocidad y comprobando que las desviaciones con respecto al valor medio eran menores del 3 %. Si en algún momento, alguna experiencia se desviaba más del 5 % se ha rechazado y se ha repetido todo el experimento. Las reacciones realizadas con espectrofotometría tradicional se han realizado por triplicado comprobándose también la buena reproducibilidad de los resultados experimentales. En las tablas siguientes las constantes que se incluyen son valores medios de las experiencias realizadas.

Orden de reacción con respecto a la 2,2,2-trifluoroetilamina

Para determinar el orden de reacción con respecto a la concentración de la 2,2,2-trifluoroetilamina se han realizado experiencias con distintas concentraciones iniciales de amina, con el fin de determinar la influencia de la concentración sobre la constante de velocidad y poder así calcular el orden de reacción.

Se han realizado una serie de experiencias en las que se ha ido modificando la concentración de amina y manteniendo constantes todos los demás parámetros: temperatura, fuerza iónica del medio, concentración de NCS y pH.

Para mantener el pH del medio constante se ha preparado previamente la disolución de amina a partir del producto comercial hidrociorado, añadiéndole una cantidad de NaOH para obtener una disolución de amina al 50 % de amina libre. Esta disolución funciona como disolución reguladora dado que se trata de una base débil ($pK_a=5,70$) y coexisten en la misma la amina neutra y la amina protonada.

$$pH = pK_a + \log \frac{[RNH_2]}{[RNH_3^+]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{f_{RNH_2}}{1 - f_{RNH_2}} \quad \text{siendo } f_{RNH_2} \text{ la fracción de amina libre}$$

En la Tabla 3.3.1-1 se muestran los resultados experimentales que se han obtenido en la serie de experimentos en los que se ha utilizado una disolución de 2,2,2-trifluoroetilamina que ha permitido mantener constante el pH del medio a un valor de 5,40. La concentración de amina total se ha variado en un rango

comprendido entre 0,01 y 0,1 M. Como se puede observar la constante de velocidad k_{obs} aumenta al aumentar la concentración de amina.

En la Figura 3.3.1-4, se observa que existe una relación lineal entre k_{obs} y la concentración de amina, lo que nos confirma que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de amina, $a=1$.

Tabla 3.3.1-1: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $\text{pH}_m=5,40$.

$[\text{Am}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0,010	$0,020 \pm 0,001$
0,025	$0,053 \pm 0,002$
0,050	$0,111 \pm 0,003$
0,075	$0,170 \pm 0,002$
0,10	$0,223 \pm 0,002$

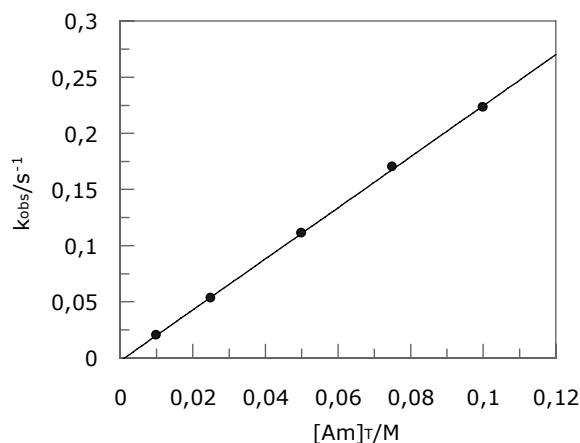


Figura 3.3.1-4: Influencia de la concentración de amina total sobre k_{obs} . $I=0,5$ M, $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $\text{pH}_m=5,40$.

El estudio de la influencia de amina sobre la velocidad de la reacción también se ha realizado utilizando otras disoluciones de amina con diferentes fracciones de base libre, realizándose cuatro series de experimentos a valores de pH de 4,95, 5,06, 6,01 y 6,27. Dentro de cada serie las condiciones experimentales

han sido siempre las mismas variando exclusivamente la concentración de amina entre 0,01 y 0,1 M.

En la Tabla 3.3.1-2 se muestran los resultados obtenidos y puede observarse que dentro de cada serie la velocidad aumenta al aumentar la concentración de amina. Y para una misma concentración de amina, la velocidad de reacción aumenta al aumentar el pH.

Tabla 3.3.1-2: Influencia de la concentración de la amina total sobre la constante de velocidad a diferentes pH. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCS]=10^{-3}$ M.

$[Am]_T/M$	k_{obs}/s^{-1}			
	$pH_m=4,95$	$pH_m=5,06$	$pH_m=6,01$	$pH_m=6,27$
0,010	-	$0,013 \pm 0,001$	$0,048 \pm 0,002$	$0,08 \pm 0,01$
0,025	$0,035 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,001$	$0,103 \pm 0,004$	$0,13 \pm 0,03$
0,050	$0,066 \pm 0,002$	$0,067 \pm 0,001$	$0,21 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$
0,075	$0,091 \pm 0,002$	$0,101 \pm 0,002$	$0,33 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,04$
0,10	$0,117 \pm 0,003$	$0,139 \pm 0,004$	$0,44 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$

En la Figura 3.3.1-5 puede comprobarse la relación lineal existente entre k_{obs} y la concentración de amina, comprobándose así el orden uno con respecto a dicha concentración, y a partir del valor de la pendiente de estas representaciones se puede determinar la constante de velocidad de orden dos para cada pH estudiado.

$$k_{obs} = k [Am]_T^a [H^+]^b$$

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs}}{[Am]_T}$$

La dependencia de k_{2nd} con la concentración de protones o el pH será:

$$k_{2nd} = k [H^+]^b \Rightarrow \log k_{2nd} = \log k - b \text{ pH}$$

En la Tabla 3.3.1-3 se resumen los resultados del ajuste por mínimos cuadrados para las cinco series de experimentos realizados, y se muestra el valor de la constante de velocidad de segundo orden k_{2nd} .

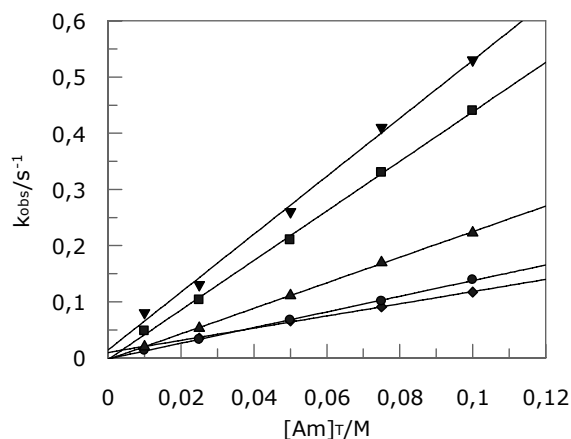


Figura 3.3.1-5: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad a distintos valores de pH. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $[NCS]=10^{-3}$ M, $I=0,5$ M. \blacklozenge $pH_m=4,95$, \bullet $pH_m=5,06$, \blacktriangle $pH_m=5,40$, \blacksquare $pH_m=6,01$, \blacktriangledown $pH_m=6,27$.

Tabla 3.3.1-3: Resultados del ajuste lineal: Influencia de la concentración de la amina total a distintos valores de pH.

	O.O	Pdte	r	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$
$pH_m=4,95$	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	$1,08 \pm 0,04$	0,9988	$1,08 \pm 0,04$
$pH_m=5,06$	$(-2 \pm 1) \times 10^{-3}$	$1,39 \pm 0,02$	0,9997	$1,39 \pm 0,02$
$pH_m=5,40$	$(-3 \pm 1) \times 10^{-3}$	$2,27 \pm 0,02$	0,9998	$2,27 \pm 0,02$
$pH_m=6,01$	$(-3 \pm 5) \times 10^{-3}$	$4,41 \pm 0,09$	0,9994	$4,41 \pm 0,09$
$pH_m=6,27$	$(1 \pm 1) \times 10^{-3}$	$5,1 \pm 0,2$	0,9979	$5,1 \pm 0,2$

Las constantes de velocidad (k_{2nd}) aumentan al aumentar el pH pero, al representar $\log k_{2nd}$ frente al pH, Figura 3.3.1-6, se obtiene una dependencia no lineal que nos indica que existe una dependencia compleja entre la velocidad y el pH y, será necesario que el mecanismo que se plantee para esta reacción justifique este comportamiento.

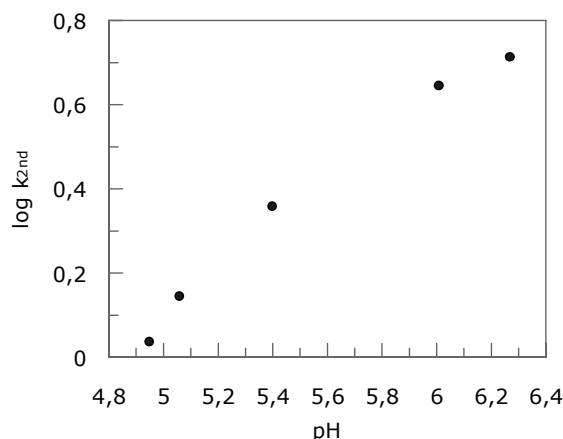


Figura 3.3.1-6: Influencia de la constante de velocidad k_{2nd} con el pH. $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCS]=10^{-3}$ M.

Influencia de la concentración de una disolución reguladora

Con el fin de estudiar la reacción en un intervalo de pH fuera del rango donde pueda utilizarse la disolución de la propia amina como disolución tampón (4,70–6,70), se han llevado a cabo experiencias utilizando disoluciones reguladoras de $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ ($pK_a=6,8$) y de CH_3COOH/CH_3COO^- ($pK_a=4,58$).

Para preparar la mezcla de reacción se ha utilizado una disolución de amina hidrociorada; por lo que ha sido necesario añadirle una cantidad de NaOH, igual a la cantidad de amina, para neutralizar la amina y conseguir que el tampón externo de fosfato funcione como tal y así conseguir valores de pH entorno a 6,8. Cuando se ha utilizado el tampón de ácido acético no se ha neutralizado previamente la amina.

En la Tabla 3.3.1-4, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos en los que se han utilizado distintas disoluciones reguladoras de fosfato. Todas las experiencias se han realizado manteniendo constantes la concentración de NCS y la concentración de amina total, así como la temperatura y la fuerza iónica del medio. Además, en todas ellas la concentración de amina total ha sido 10 veces mayor que la de NCS esto nos ha permitido trabajar en condiciones de pseudo-primer orden.

Se han utilizado dos disoluciones reguladoras de $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ diferentes, con fracciones de base libre 0,5 y 0,75. Con cada una de estas disoluciones se han realizado experimentos con diferentes concentraciones totales de tampón variando su concentración entre 0,01 y 0,1 M.

Tabla 3.3.1-4: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre k_{obs} . $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $[\text{Am}]_{\text{T}}=0,01$ M, $[\text{NaOH}]=0,01$ M, $I=0,5$ M.

pH_m	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	pH
6,59	0,010	$0,067 \pm 0,002$	6,62
	0,020	$0,071 \pm 0,002$	6,57
	0,050	$0,086 \pm 0,002$	6,57
	0,075	$0,102 \pm 0,004$	6,61
	0,10	$0,119 \pm 0,004$	6,60
7,27	0,010	$0,078 \pm 0,003$	7,27
	0,020	$0,083 \pm 0,003$	7,31
	0,050	$0,101 \pm 0,003$	7,26
	0,075	$0,113 \pm 0,002$	7,23
	0,10	$0,135 \pm 0,003$	7,27

Se puede observar que al aumentar la concentración de tampón los valores de pH han oscilado, pero esta variación no ha sido muy grande por lo que se puede considerar que el pH ha permanecido constante en cada una de las series realizadas. Además, se ha observado un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de tampón, tal y como se muestra en la Figura 3.3.1-7.

De esta representación parece deducirse la existencia de una relación lineal entre la constante de velocidad y la concentración de tampón. El ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales permite calcular el valor de la pendiente, y obtener un valor para la ordenada en el origen que representa el valor de la constante de velocidad independiente de la concentración de tampón. Los resultados de este ajuste se muestran en la Tabla 3.3.1-5, en donde se incluye el valor de k_{obs} extrapolada a concentración de tampón cero y la constante de velocidad de orden dos, obtenida dividiendo la constante de velocidad k_{obs} por la concentración de amina total.

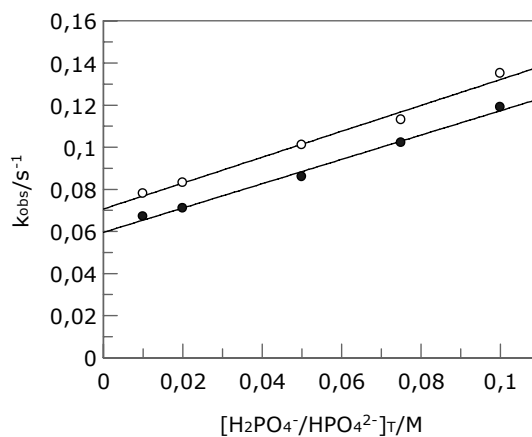


Figura 3.3.1-7: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre k_{obs} . $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $[\text{Am}]_{\text{T}}=0,01$ M, $[\text{NaOH}]=0,01$ M, $I=0,5$ M. ● $\text{pH}_m=6,59$, ○ $\text{pH}_m=7,27$.

Tabla 3.3.1-5: Resultados del ajuste lineal obtenidos en la influencia de de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre la constante de velocidad.

	$\text{pH}_m=6,59$	$\text{pH}_m=7,27$
O.O	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
Pdte.	$0,58 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,04$
r	0,9967	0,9944
$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$ (*)	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(6,0 \pm 0,1)$	$(7,1 \pm 0,2)$

* extrapolada a concentración de tampón cero

Este mismo comportamiento se ha observado utilizando una disolución tampón de ácido acético al 50% de base libre ($\text{pK}_a=4,58$). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.1-6 y Figura 3.3.1-8.

Tabla 3.3.1-6: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ sobre k_{obs} . $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $[\text{Am}]_{\text{T}}=0,01$ M.

$[\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\text{pH}_{\text{m}}=4,43$
0,010	$3,07 \pm 0,01$	-
0,020	$3,37 \pm 0,01$	4,36
0,050	$3,83 \pm 0,02$	4,44
0,075	$4,00 \pm 0,01$	4,46
0,10	$4,35 \pm 0,01$	4,47

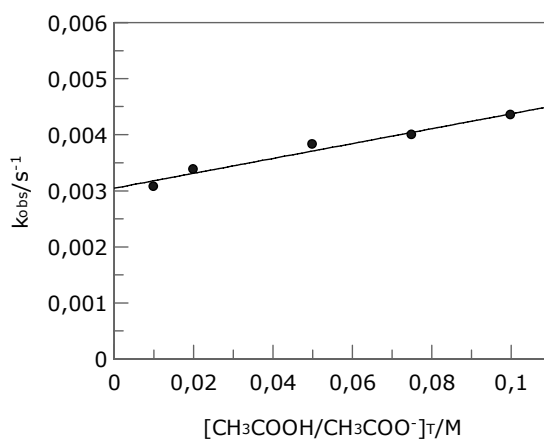


Figura 3.3.1-8: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ sobre k_{obs} . $\lambda=250$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCS}]=10^{-3}$ M, $[\text{Am}]_{\text{T}}=0,01$ M. ● $\text{pH}_{\text{m}}=4,43$.

En la Tabla 3.3.1-7 se recogen los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de los resultados obtenidos en la influencia de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ sobre la constante de velocidad, en dicha tabla se recoge el valor de la constante de velocidad extrapolada a concentración de tampón cero, k_{obs} , y la constante de velocidad de segundo orden, $k_{2\text{nd}}$.

Tabla 3.3.1-7: Resultados del ajuste lineal obtenidos en la influencia de de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ sobre la constante de velocidad.

	pH_m=4,43
O.O	$(3,04 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
Pdte	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
r	0,9838
k_{obs}/s⁻¹ (*)	$(3,04 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	$0,304 \pm 0,008$

* extrapolada a concentración de tampón cero

Influencia del pH

En la Tabla 3.3.1-8 se resumen los valores de las constantes de velocidad de orden dos, k_{2nd} , obtenidas a partir de las distintas series de experiencias comentadas anteriormente. Cinco valores obtenidos a partir del estudio de la influencia de la concentración de amina, utilizando la amina como disolución tampón, y tres valores extrapolados a concentración de tampón cero cuando se han utilizado las disoluciones de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ y $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Tabla 3.3.1-8: Influencia de la constante de velocidad con el pH. $\lambda=250$ nm, T=25 °C, I=0,5 M, [NCS]= 10^{-3} M.

	k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	log k_{2nd}	pH_m
CH₃COOH/CH₃COO⁻	$0,304 \pm 0,008$	-0,52	4,43
CF₃CH₂NH₃⁺/CF₃CH₂NH₂	$1,08 \pm 0,04$	0,03	4,95
	$1,39 \pm 0,02$	0,14	5,40
	$2,27 \pm 0,02$	0,36	5,06
	$4,41 \pm 0,09$	0,64	6,01
	$5,1 \pm 0,2$	0,71	6,27
H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻	$6,0 \pm 0,1$	0,78	6,59
	$7,1 \pm 0,2$	0,85	7,27

De acuerdo con la ecuación de velocidad que se ha planteado, esta constante de orden dos, k_{2nd} , depende de la concentración de protones de la forma:

$$k_{2nd} = k [H^+]^b$$

$$\log k_{2nd} = \log k - b \text{ pH}$$

En la Figura 3.3.1-9 se representan los valores del $\log k_{2nd}$ frente al pH, donde se puede observar que el aumento de la constante de velocidad con el pH no es lineal. El aumento es más acusado a altas concentraciones de protones y tiende a alcanzar un valor constante e independiente del pH a valores de pH altos.

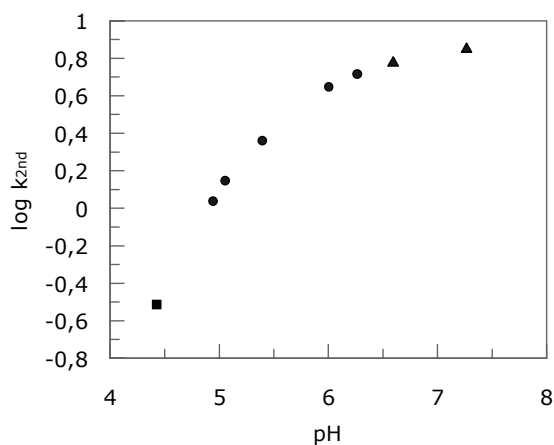


Figura 3.3.1-9: Influencia de la constante de velocidad con el pH. $\lambda=250 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[\text{NCS}]=10^{-3} \text{ M}$. ■ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, ▲ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, ● $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Los resultados parecen indicar que sólo a pH menores que el pK_a de la amina parece existir una relación lineal, con una dependencia $b=-1$, entre la constante y la concentración de protones.

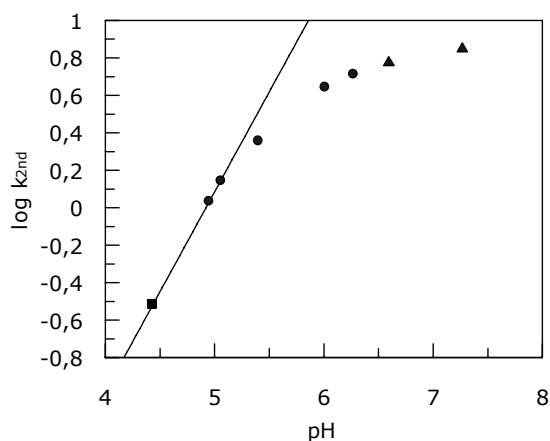


Figura 3.3.1-10: Ajuste lineal entre $\log k_{2nd}$ y el pH, a valores de $\text{pH} < \text{pK}_a$.

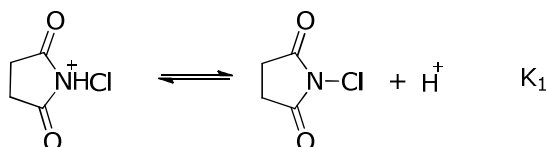
Esta dependencia compleja que se deduce de estas representaciones, se intentará justificar a partir del mecanismo de reacción.

Mecanismo y discusión

Para poder establecer el mecanismo de reacción, es necesario conocer cuál es el comportamiento de los reactivos en disolución, lo cual nos va a permitir conocer cuales son las distintas especies reactivas presentes y cuál es su concentración. Por esta razón, es necesario analizar la distribución de las distintas especies de NCS y de amina presentes en el medio, de acuerdo con sus equilibrios de disociación en el intervalo de pH estudiado.

NCS en disolución acuosa

Las disoluciones de NCS se han preparado en acetonitrilo para que el compuesto no estuviera en contacto con el agua hasta el momento en que se produce la mezcla de reacción, evitando así posibles procesos de hidrólisis que conducirían a la formación de HOCl o ClO^- . Al producirse la mezcla de reacción y al ponerse en contacto con el agua la NCS, puede tener lugar un equilibrio ácido-base entre la NCS libre y la NCS protonada, estos procesos son muy rápidos y mucho más rápidos que las reacciones que se van a estudiar.



En la Figura 3.3.1-11 se muestra una posible distribución de estas especies, realizada sobre la base de un valor de pK_a teórico para este equilibrio ya que no se dispone de un valor experimental, $pK_a = -2,78 \pm 0,02^{263}$. Esta curva de distribución muestra que en el intervalo de pH estudiado, $pH=4-7$, la especie protonada va a estar en concentraciones muy pequeñas en comparación con la especie sin protonar.

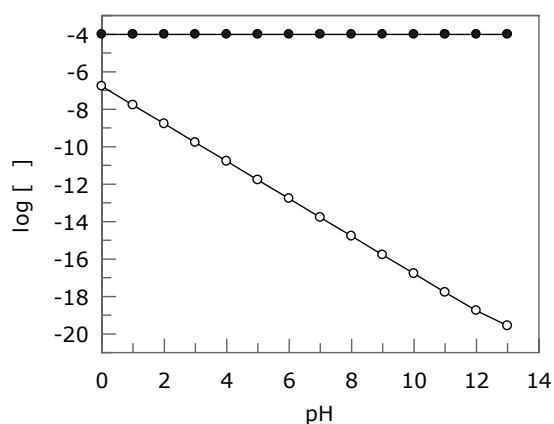
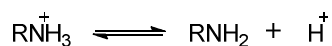
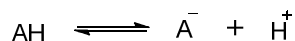
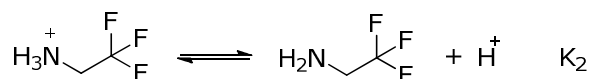


Figura 3.3.1-11: Distribución de las especies NCS y NCS^+ . $[NCS]_T = 0,0001$ M, $T = 25$ °C, $pK_a = -2,78$. ● $[NCS]$, ○ $[NCS^+]$.

2,2,2-Trifluoroetilamina en disolución acuosa

La 2,2,2-trifluoroetilamina es una base débil cuyo equilibrio de ionización puede escribirse de la forma:



En la bibliografía se han encontrado valores referidos a este equilibrio en disolución acuosa comprendidos entre 5,4 y 5,7, como se muestran en la Tabla

²⁶³ Calculado utilizando el Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14. Base de datos del SciFinder.

3.3.1-9. En este trabajo se considerará el valor de $pK_a=5,70$ ya que es el valor que se ha encontrado más referenciado.

Tabla 3.3.1-9: Constante de ionización de 2,2,2-trifluoroetilamina en agua a 25 °C

pK_a	Bibliografía
5,47	Teórico ²⁶³
5,70	Jencks ²⁶⁴
5,61	Graton ²⁶⁵
5,70	Seybold ²⁶⁶
5,40	Kluger ²⁶⁷
5,70	Fasman ²⁶⁸
5,81	Cox ²⁶⁹
5,70	Bissel ²⁷⁰
5,63	Gregory ²⁷¹
5,60	Raasch ²⁷²
5,70	Riashavy ²⁷³

En la Figura 3.3.1-12, se muestra la distribución de las especies RNH_3^+ y RNH_2 para una disolución de concentración de amina total 0,001 M en función del pH.

En el intervalo de pH, $pH=4-7$, en el que se ha realizado el estudio de la reacción, nos indica que en aquellos experimentos en los que el pH sea mayor que el pK_a va a predominar la amina libre mientras que en aquellos realizados a un pH menor que el pK_a va a predominar la amina protonada. Estos resultados nos indican que al plantear el mecanismo de reacción será necesario considerar la participación de estas dos especies.

²⁶⁴ W. P. Jencks, J. Regenstein, Handbook of biochemistry, 2nd, ed.

²⁶⁵ J. Graton, C. Laurence, M. Berthelot, J-Y. Le Questel, F. Besseau, E.D. Raczynska, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1999, 997-1001.

²⁶⁶ P. G. Seybold, Int. J. Quantum Chemistry, 108, 2849-2855 (2008).

²⁶⁷ R. Kluger, J. C. Hunt, J. Am. Chem. Soc., 106(19), 5667-5670 (1984).

²⁶⁸ G. D. Fasman, Ed. Handbook of Biochemistry and Molecular Biology: Physical and Chemical Data, 3rd ed.; CRC Press, Inc.: Cleveland, OH, 1976, Vol.1.

²⁶⁹ M. M. Cox, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc. 103, 572 (1981).

²⁷⁰ E. R. Bissel, M.Finger, J. Org. Chem., 24, 1256 (1959).

²⁷¹ M. J. Gregory, T. C. Bruice, J. Am. Chem. Soc., 89, 4400 (1967).

²⁷² M. S. Raasch, J. Org. Chem., 27(4), 1406-1409 (1962).

²⁷³ M. A. Riashavy, K. W. Hallgren and others, Biochemistry, 45, 13239-13248 (2006).

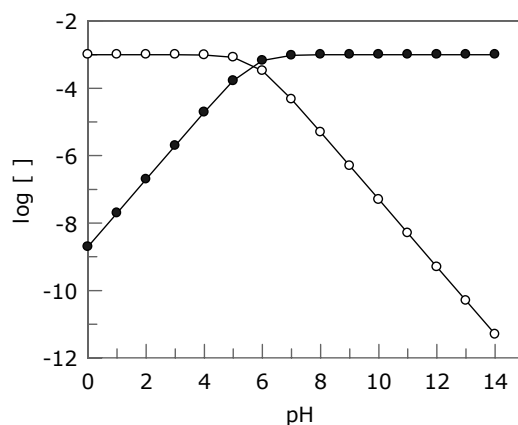


Figura 3.3.1-12: Distribución de las especies RNH_2 y RNH_3^+ . $[Am]_T=0,001$ M, $T=25$ °C, $pK_a=5,70$. ● $[RNH_2]$, ○ $[RNH_3^+]$.

Posibles etapas de reacción

Cuando se produce la mezcla de los reactivos, las concentraciones de las especies presentes van a estar determinadas por el pK_a de disociación de ambos reactivos y, en principio, serán posibles cuatro etapas de reacción que serán combinación de las dos formas de amina y de las dos formas de agente clorante presentes.

Realizando un tratamiento similar al que se ha realizado para la reacción de bencilamina con NCS, se puede obtener una ecuación de velocidad para cada una de estas etapas y, representando para cada etapa el logaritmo de su constante cinética frente al pH se obtienen las curvas que se muestran en la Figura 3.3.1-13.

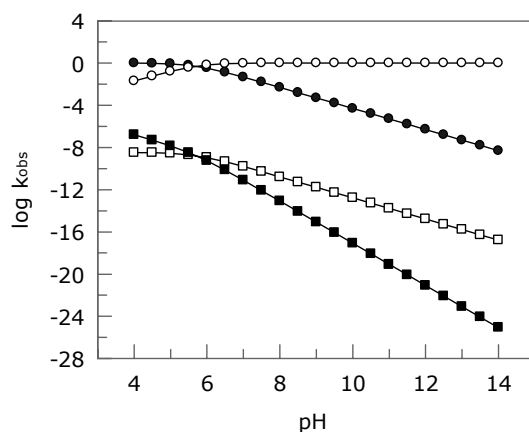
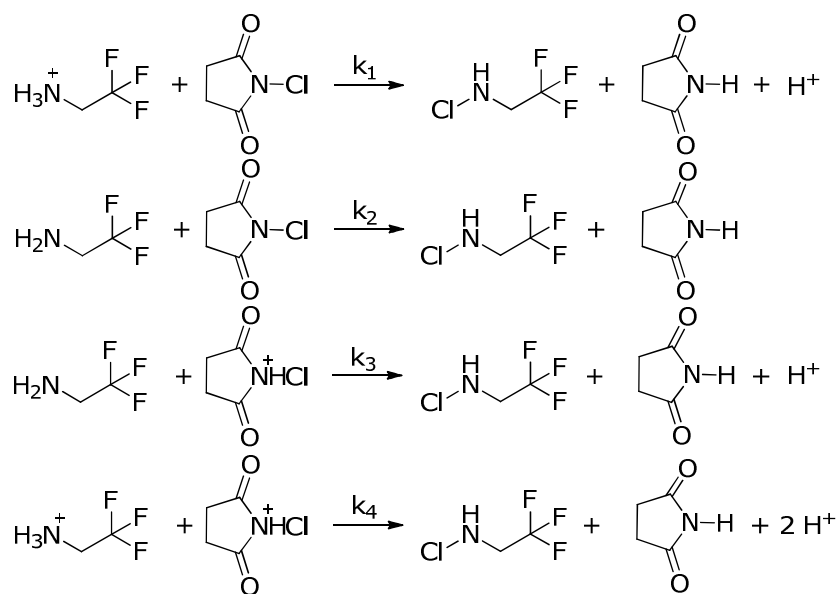


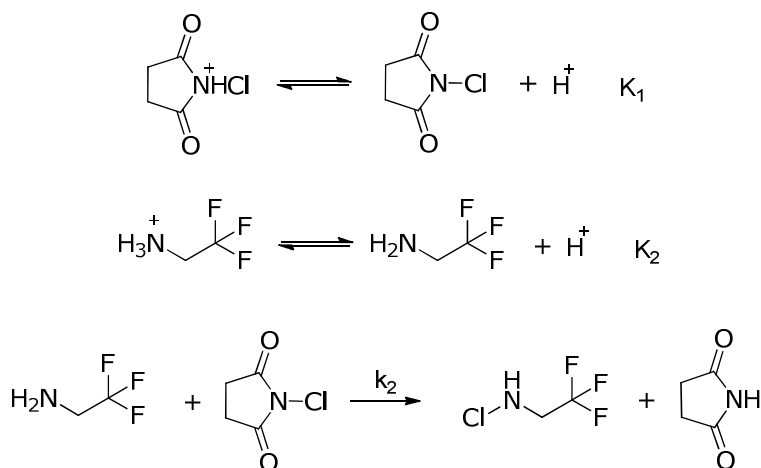
Figura 3.3.1-13: Variación teórica del log k_{obs} frente al pH. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).



Comparando los resultados experimentales obtenidos con las representaciones deducidas a partir de las etapas antes indicadas, puede deducirse que sólo la etapa 2, reacción entre NCS libre y la amina sin protonar, justificaría los resultados obtenidos en el intervalo de pH=4-7.

Por otra parte, es necesario indicar que existe la posibilidad de que en medio acuoso tenga lugar la reacción de hidrólisis de la NCS para formar HOCl o ClO^- y, que la reacción de formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina se produzca por reacción entre la amina y el HOCl. Si este fuera el caso, la velocidad de reacción sería independiente de la concentración de amina; sin embargo, los resultados experimentales muestran el aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de amina, por lo que debe descartarse que el proceso de hidrólisis sea la etapa determinante de la velocidad de reacción.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, se puede plantear el siguiente mecanismo de reacción:



Dado que los procesos de ionización son muy rápidos, la ecuación de velocidad para la formación de la N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina, deducida de este mecanismo será:

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCS}]$$

Expresando las concentraciones de RNH_2 y NCS en función de las concentraciones totales,

$$[\text{NCS}]_T = [\text{NCS}] + [\text{NCS}^+]$$

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

$$v_2 = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times [NCS]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

$$k_{obs} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

El estudio se ha realizado a valores de $pH > 4$, en estas condiciones $K_1 \gg [H^+]$, lo que nos indica que casi la totalidad de la NCS va a estar como especie sin protonar y la ecuación de la constante k_{obs} se reduce a:

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

Y la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , se define como:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs2}}{[Am]_T}$$

Obteniéndose para la constante cinética de la etapa determinante, k_2 , la siguiente ecuación:

$$k_2 = k_{2nd} \times \frac{K_2 + [H_3O^+]}{K_2}$$

En la Tabla 3.3.1-10 donde se recogen los valores de la constante de velocidad k_2 calculados a partir de la expresión anterior, para cada uno de los experimentos realizados, puede observarse que estos valores son prácticamente constantes en todo el intervalo de pH estudiado, obteniéndose un valor medio de:

$$k_2 = (7,0 \pm 0,7) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

La ecuación de velocidad deducida a partir de este mecanismo de reacción propuesto nos permite justificar los resultados experimentales:

- justifica los órdenes de reacción con respecto a las concentraciones de 2,2,2-trifluoroetilamina y NCS,

- muestra la importancia del equilibrio de ionización de la amina ya que condiciona la concentración de las especies presentes en el medio, RNH_3^+ y RNH_2 , concentraciones que varían al variar el pH y,
- la ecuación para la velocidad de reacción deducida del mecanismo justifica también la influencia del pH sobre la velocidad de reacción, y permite definir una curva $\log k_{2\text{nd}}$ vs. pH que tiene un perfil totalmente coincidente con los valores experimentales obtenidos, Figura 3.3.1-14.

La constante de velocidad k_2 se puede calcular también mediante un ajuste no lineal de los resultados experimentales tal como muestra la Figura 3.3.1-14. Como resultado de este ajuste se ha obtenido un valor para la constante de velocidad de:

$$k_2 = (6,8 \pm 0,2) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Prácticamente coincidente con el valor calculado a partir del valor medio de todas las constantes individuales.

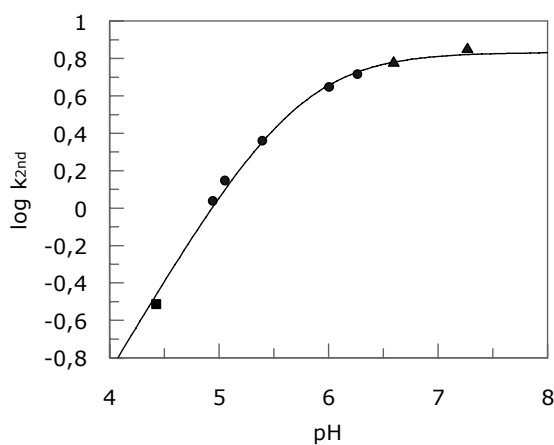
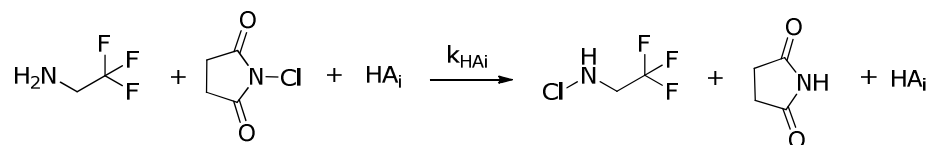


Figura 3.3.1-14: Ajuste no lineal a los resultados obtenidos en la influencia del pH.

Al realizar las experiencias utilizando distintas concentraciones de la disolución reguladora externa de fosfato o acetato, se ha comprobado que la velocidad de reacción aumenta significativamente al aumentar la concentración de la disolución reguladora sin que se haya modificado el pH del medio, por lo que se debe atribuir este aumento a la influencia que ejercen las concentraciones de estas especies sobre la velocidad de la reacción.

Para separar el efecto del pH sobre la velocidad de reacción del efecto de la concentración de tampón, se ha estudiado la cinética en un intervalo de pH pequeño controlado exclusivamente por el pK_a de disociación de la amina, en este intervalo la propia amina actúa como disolución reguladora. Este intervalo de pH se ha ampliado, utilizando distintas concentraciones de un tampón externo y extrapolando los resultados a concentración de tampón cero, lo que ha permitido obtener el valor de una constante independiente de la concentración de tampón que se ha utilizado para el estudio de la influencia del pH y, para el cálculo de la constante de velocidad de la reacción de formación (k_2).

Estos hechos observados en presencia de disoluciones reguladoras serían necesarios tenerlos en cuenta para plantear el mecanismo de reacción más completo, dado que todo hace indicar la existencia de un proceso catalítico, lo que obligaría a incluir dentro del mecanismo anteriormente indicado una etapa en la que intervengan las especies utilizadas para la preparación de las disoluciones reguladoras.



En la expresión para la velocidad de reacción se introduciría un sumatorio con los términos correspondientes a las etapas catalíticas.

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 [\text{RNH}_2][\text{NCS}] + \sum_i k_{\text{HA}_i} [\text{HA}_i][\text{RNH}_2][\text{NCS}]$$

El cálculo de las constantes catalíticas se podría realizar diseñando unas series de experiencias en las que se modificaría la concentración del catalizador. En el trabajo realizado nos hemos limitado a constatar la existencia de ese proceso de catálisis pero no se han realizado estudios suficientes para poder calcular las constantes catalíticas dado que no era el objetivo planteado.

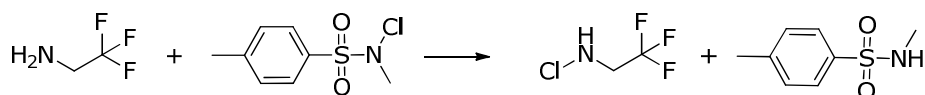
Por último, indicar que en la presente tesis se ha estudiado la reacción de NCS con dos compuestos nitrogenados: bencilamina y 2,2,2-trifluoroetilamina, y los resultados presentados en este capítulo ya han sido incluidos en la discusión realizada en el capítulo 3.2 al presentar los resultados con bencilamina, por lo que una más amplia discusión del mecanismo de reacción puede encontrarse en dicho capítulo.

Tabla 3.3.1-10: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos.

$[Am]_T/M$	pH	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/M^{-1}s^{-1}$
0,010	4,43	$(3,04 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	$0,304 \pm 0,008$	5,97
0,025	4,95	$0,035 \pm 0,001$	$1,40 \pm 0,04$	9,27
0,050		$0,066 \pm 0,002$	$1,32 \pm 0,04$	8,74
0,075		$0,091 \pm 0,002$	$1,21 \pm 0,03$	8,04
0,10		$0,117 \pm 0,003$	$1,17 \pm 0,03$	7,75
0,010	5,06	$0,013 \pm 0,001$	$1,3 \pm 0,1$	6,97
0,025		$0,033 \pm 0,001$	$1,32 \pm 0,04$	7,08
0,050		$0,067 \pm 0,001$	$1,34 \pm 0,02$	7,19
0,075		$0,101 \pm 0,002$	$1,35 \pm 0,03$	7,22
0,10		$0,139 \pm 0,004$	$1,39 \pm 0,03$	7,46
0,010	5,40	$0,020 \pm 0,001$	2 ± 1	5,99
0,025		$0,053 \pm 0,002$	$2,12 \pm 0,08$	6,35
0,050		$0,111 \pm 0,003$	$2,22 \pm 0,06$	6,65
0,075		$0,170 \pm 0,002$	$2,27 \pm 0,03$	6,79
0,10		$0,223 \pm 0,002$	$2,23 \pm 0,02$	6,68
0,010	6,01	$0,048 \pm 0,002$	$4,80 \pm 0,02$	7,15
0,025		$0,103 \pm 0,004$	$4,12 \pm 0,02$	6,14
0,050		$0,21 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,2$	6,26
0,075		$0,33 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,1$	6,55
0,10		$0,44 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,1$	6,55
0,010	6,27	$0,08 \pm 0,01$	8 ± 1	10,15
0,025		$0,13 \pm 0,03$	5 ± 1	6,60
0,050		$0,26 \pm 0,01$	$5,2 \pm 0,2$	6,60
0,075		$0,41 \pm 0,04$	$5,5 \pm 0,5$	6,94
0,10		$0,53 \pm 0,01$	5 ± 1	6,73
0,010	6,59	$(6,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$6,0 \pm 0,1$	6,72
0,010	7,27	$(7,1 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$7,1 \pm 0,2$	7,25

3.3.2. REACCIÓN DE CLORACIÓN CON N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA (NCNMPT)

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos en el estudio cinético de la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida que conduce a la formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Reactivos

Para la realización de los experimentos se han utilizado diversas disoluciones de reactivos, cuya preparación ha sido descrita de forma más detallada en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida 0,01 M: se ha preparado cada día una disolución 0,01 M utilizando como disolvente acetonitrilo a partir del producto sintetizado.
- Disolución de 2,2,2-trifluoroetilamina 0,1 M: se han preparado distintas disoluciones acuosas de amina manteniendo siempre la concentración total 0,1 M pero añadiendo distintas cantidades de NaOH para obtener en el medio diferentes porcentajes de amina libre. Se ha utilizado la 2,2,2-trifluoroetilamina hidrociorada del 98% de riqueza de la casa comercial Aldrich.

Disolución al 50 % de amina libre: se pesa 0,3388 g de amina hidrociorada, se añaden 0,62 ml de NaOH 2 M y se enrasa con agua a 25 ml. Se obtiene así una disolución al 50 % de amina libre. Para otros porcentajes de amina libre se procede de forma similar.

- Disolución de perclorato sódico 2 M.
- Disoluciones reguladoras: para controlar el pH del medio se han empleado distintas disoluciones reguladoras de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1:

- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para los estudios previos y el seguimiento de la reacción.
- Termostato.
- pH-metro.

Selección de la longitud de onda para el seguimiento de la reacción

Con el fin de seleccionar la longitud de onda de trabajo más adecuada se han realizado espectros, entre 200 y 400 nm, a cada uno de los reactivos por separado y a la mezcla de reacción.

En la Figura 3.3.2-1 se muestran los espectros realizados. De acuerdo con estos resultados, se ha elegido la longitud de onda de 245 nm como la más idónea para el seguimiento de la reacción.

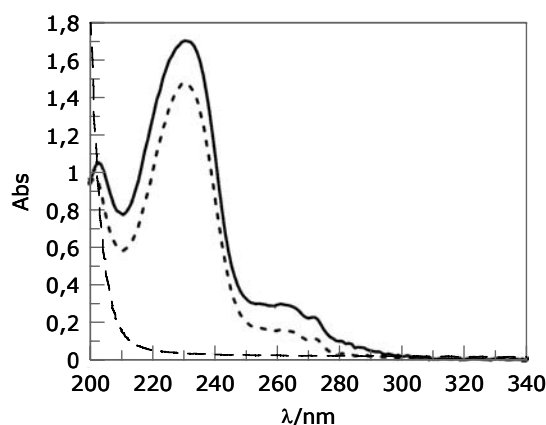


Figura 3.3.2-1: Espectros UV-Vis.

———— [NCNMPT] = 10^{-4} M — — — [RNH₂]_T = 5×10^{-3} M - - - - Mezcla de reacción

Mezcla de reacción

La mezcla de reacción se ha preparado directamente en la cubeta de cuarzo del espectrofotómetro ($v=3$ ml), mezclando los volúmenes necesarios de: amina, disolución tampón, disolución de NaClO₄, y una vez termostatizada, y alcanzada la temperatura de 25 °C, se adicionaba el volumen necesario de la disolución de NCNMPT empezando en ese momento a contar el tiempo de reacción. Todas las experiencias se han realizado a temperatura constante, condiciones de

pH constante y con concentraciones de reactivos en las que se ha podido aplicar la condición de aislamiento, siendo la NCNMPT el reactivo limitante.

El volumen de la disolución de NCNMPT añadido ha sido siempre menor del 1 % con respecto al volumen total de la mezcla de reacción, por lo que se considera que el acetonitrilo utilizado como disolvente de la NCNMPT no va a tener influencia en el proceso de reacción.

Ecuación de velocidad

La ecuación de velocidad debe ser una expresión en la que aparezcan reflejadas todas las especies implicadas en la reacción que es objeto de estudio. Para esta reacción de cloración de 2,2,2-trifluoroetilamina y teniendo en cuenta la información bibliográfica, así como nuestros resultados obtenidos en el estudio de este tipo de reacciones, la ecuación de velocidad podría escribirse de la forma:

$$v = -\frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b [\text{NCNMPT}]^c$$

Siendo k la constante de velocidad y los superíndices a , b y c los órdenes de reacción con respecto a las concentraciones de cada una de las especies.

Esta ecuación puede simplificarse si se tiene en cuenta que:

- la concentración de amina ha sido por lo menos diez veces mayor que la concentración de NCNMPT, por lo que $[\text{RNH}_2] \cong \text{constante}$,
- todos los experimentos se han realizado utilizando una disolución reguladora bien de la propia amina o bien de un tampón externo, por lo que la $[\text{H}^+]$ ha permanecido prácticamente constante en cada experimento, $[\text{H}^+] \cong \text{constante}$.

Si se cumplen estas dos aproximaciones, la ecuación de velocidad quedaría simplificada:

$$v = -\frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{NCNMPT}]^c$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b$$

Orden de reacción con respecto a la NCNMPT

La información disponible para este tipo de reacciones indica que el orden de reacción con respecto a la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida es uno, $c=1$, por lo que la ecuación integrada para la velocidad de reacción será:

$$[\text{NCNMPT}]_t = [\text{NCNMPT}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}}t}$$

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}}t}$$

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}}t$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

En la Figura 3.3.2-2 se muestran los resultados obtenidos en uno de los experimentos realizados y, puede comprobarse el buen ajuste de los datos a la ecuación integrada de orden uno. Dada la dificultad de obtener el valor de la absorbancia a tiempo infinito, se ha comprobado el cumplimiento del orden uno ajustando los resultados experimentales a la ecuación cinética escrita de forma exponencial, utilizando para ello el programa de cálculo Grafit 5.0. En la figura se puede comprobar también el buen ajuste de los resultados cuando se utiliza la ecuación exponencial; en aquellos casos en los que se ha realizado este doble tratamiento las constantes k_{obs} obtenidas por ambos procedimientos han sido totalmente coincidentes.

En todos los casos se ha analizado más de cinco vidas medias, es decir, un porcentaje de reacción mayor del 96,9 %. Los experimentos se han realizado por triplicado, comprobándose la buena reproducibilidad de los mismos, dado que las desviaciones con respecto al valor medio han sido menores del 3%. En las tablas siguientes se incluyen los valores medios obtenidos para cada experiencia.

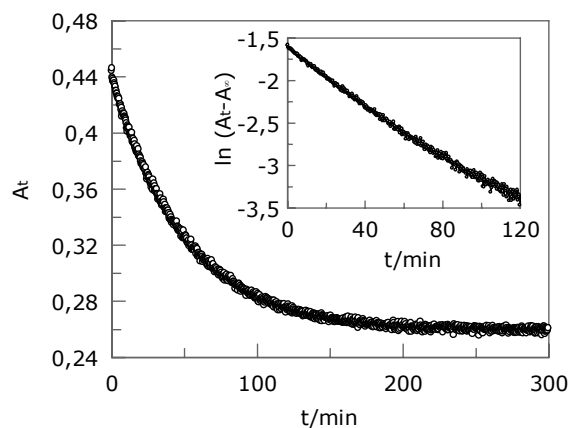


Figura 3.3.2-2: Ejemplo del ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética integrada de orden uno en forma exponencial. $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=10^{-4}$ M, $[\text{Am}]_T=0,01$ M, $\text{pH}=6,06$.

Influencia de la concentración de amina y del pH

Se ha realizado una serie de experiencias en las que lo único que se ha variado ha sido la concentración de la disolución de amina en exceso, manteniéndose todas las demás variables constantes en el medio de reacción.

Se han realizado series de experimentos utilizando diferentes disoluciones reguladoras:

- en cinco de ellas se ha utilizado como disolución reguladora la propia amina, con esto se ha conseguido estudiar la reacción a valores de pH aproximados de: 4,99, 5,43, 5,67, 6,04 y 6,40.
- para estudiar la reacción a pH más bajos se ha utilizado una disolución de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, lo que ha permitido realizar una serie de experimentos a un pH aproximado de 4,04;
- y se han utilizado también disoluciones reguladoras para estudiar la reacción a pH más altos de 6,40 utilizando para ello disoluciones de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

En la Tabla 3.3.2-1, se resumen los resultados obtenidos para las cinco series de experiencias en las que se ha utilizado la propia amina como disolución reguladora y variando en cada serie la concentración de amina utilizada, determinándose para cada experimento el valor de la constante de velocidad k_{obs} .

En cada serie estudiada, estas constantes de velocidad aumentan al aumentar la concentración de amina. Si se supone que el orden de reacción con respecto a la concentración de amina es $a = 1$, la ecuación de la constante de velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{RNH}_2] [\text{H}^+]^b$$

Y se puede definir una constante de orden dos:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{RNH}_2]} \Rightarrow k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^c$$

En la Tabla 3.3.2-1 se incluyen también los valores de $k_{2\text{nd}}$ calculados para cada uno de los experimentos realizados utilizando la expresión anterior, pudiendo observarse que para cada una de las series estudiadas el valor de la constante $k_{2\text{nd}}$ es prácticamente constante.

En la Figura 3.3.2-3, se comprueba la linealidad existente entre k_{obs} y la $[\text{Am}]_{\text{T}}$, confirmándose así el orden $a=1$ con respecto a la concentración de 2,2,2-trifluoroetilamina; puede observarse también un aumento de la constante de velocidad al aumentar el pH del medio.

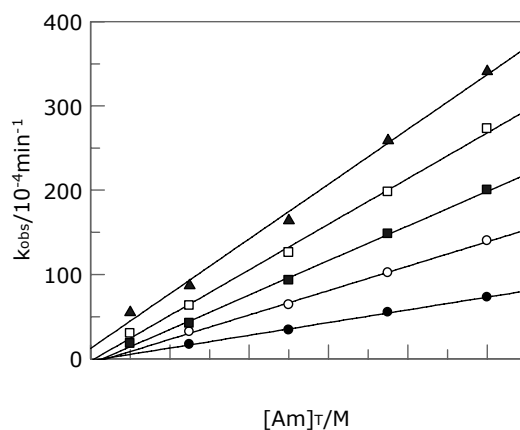


Figura 3.3.2-3: Influencia de la concentración de amina sobre la constante de velocidad. $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=10^{-4}$ M. ● $\text{pH}_m=4,99$, ○ $\text{pH}_m=5,43$, ■ $\text{pH}_m=5,67$, □ $\text{pH}_m=6,04$, ▲ $\text{pH}_m=6,40$.

Tabla 3.3.2-1: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-4}$ M.

pH_m	pH	$[Am]_T/M$	$k_{obs}/10^{-4}min^{-1}$	$k_{2nd}/M^{-1}min^{-1}$
4,99	5,01	0,0025	17 ± 0	$0,68 \pm 0$
	4,97	0,0050	34 ± 0	$0,68 \pm 0$
	5,01	0,0075	55 ± 0	$0,73 \pm 0$
	4,97	0,010	73 ± 0	$0,73 \pm 0$
5,43	5,44	0,0025	32 ± 0	$1,28 \pm 0$
	5,42	0,0050	64 ± 0	$1,28 \pm 0$
	5,42	0,0075	102 ± 1	$1,36 \pm 0$
	5,43	0,010	140 ± 1	$1,40 \pm 0$
5,67	5,56	0,0010	18 ± 0	$1,8 \pm 0$
	5,67	0,0025	42 ± 0	$1,68 \pm 0$
	5,72	0,0050	93 ± 0	$1,86 \pm 0$
	5,69	0,0075	148 ± 0	2 ± 0
	5,71	0,010	200 ± 0	2 ± 0
6,04	6,03	0,0010	30 ± 0	3 ± 0
	5,97	0,0025	63 ± 0	2 ± 0
	6,06	0,0050	126 ± 0	2 ± 0
	6,07	0,0075	198 ± 1	$2,64 \pm 0,01$
	6,06	0,010	273 ± 1	$2,73 \pm 0,01$
6,40	6,35	0,0010	55 ± 0	5 ± 0
	6,41	0,0025	87 ± 0	3 ± 0
	6,43	0,0050	164 ± 1	$3,28 \pm 0,02$
	6,41	0,0075	259 ± 2	$3,45 \pm 0,03$
	6,42	0,010	341 ± 3	$3,41 \pm 0,03$

Los resultados del ajuste por mínimos cuadrados, obtenidos para cada serie de experiencias, se resumen en la Tabla 3.3.2-2. A partir de las pendientes de estos ajustes se puede calcular la constante de velocidad de orden dos (k_{2nd}), los valores así obtenidos son coincidentes con los valores medios que se podrían calcular en la Tabla 3.3.2-1.

Tabla 3.3.2-2: Resultados de los ajustes de k_{obs} vs. $[\text{Am}]_{\text{T}}$ para cada serie.

	O.O	Pdte.	r	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
pH_m=4,99	$(-2 \pm 1) \times 10^{-4}$	$0,76 \pm 0,02$	0,9992	$0,76 \pm 0,02$
pH_m=5,43	$(-6 \pm 3) \times 10^{-4}$	$1,45 \pm 0,04$	0,9992	$1,45 \pm 0,04$
pH_m=5,67	$(-6 \pm 3) \times 10^{-4}$	$2,05 \pm 0,05$	0,9992	$2,05 \pm 0,05$
pH_m=6,04	$(-3 \pm 5) \times 10^{-4}$	$2,7 \pm 0,1$	0,9986	$2,7 \pm 0,1$
pH_m=6,40	$(12 \pm 8) \times 10^{-4}$	$3,2 \pm 0,1$	0,9975	$3,2 \pm 0,1$

Con el fin de completar los resultados obtenidos se ha intentado ampliar el rango de pH en el que se ha estudiado esta reacción de cloración, para ello ha sido necesario utilizar distintas disoluciones reguladoras externas.

Las experiencias se han realizado utilizando distintas disoluciones reguladoras de: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a=6,8$) y de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=4,57$). Los valores de las constantes de velocidad que se han obtenido a los distintos valores de pH estudiados se recogen en la Tabla 3.3.2-3, donde se puede observar que la constante de velocidad aumenta al aumentar la concentración de amina en cada caso.

La representación de los valores de k_{obs} frente a la concentración de amina, recogidos en la Tabla 3.3.2-3, muestran un comportamiento lineal y los resultados del ajuste por mínimos cuadrados se resumen en la Tabla 3.3.2-4.

Tabla 3.3.2-3: Influencia de la concentración de amina sobre la constante de velocidad en presencia de una disolución reguladora externa. $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-4}$ M, $[Disol. Reguladora]_T=0,01$ M.

	pH_m	$[Am]_T/M$	$k_{obs}/10^{-4} \text{ min}^{-1}$	$k_{2nd}/M^{-1} \text{ min}^{-1}$	pH
CH_3COOH/CH_3COO^-	4,04	0,0025	$3,14 \pm 0,02$	$0,1256 \pm 0,0008$	4,06
		0,0050	$6,24 \pm 0,02$	$0,1248 \pm 0,0004$	4,04
		0,0075	$10,17 \pm 0,02$	$0,1356 \pm 0,0003$	4,03
		0,010	$14,24 \pm 0,02$	$0,1424 \pm 0,0002$	4,05
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	6,19	0,0025	$77,8 \pm 0,3$	$3,11 \pm 0,01$	6,15
		0,0050	$161,5 \pm 0,5$	$3,23 \pm 0,01$	6,19
		0,0075	246 ± 1	$3,28 \pm 0,01$	6,21
		0,010	328 ± 2	$3,28 \pm 0,02$	6,22
	6,59	0,0025	$93,1 \pm 0,2$	$3,7245 \pm 0,008$	6,55
		0,0050	191 ± 1	$3,81 \pm 0,02$	6,59
		0,0075	290 ± 1	$3,87 \pm 0,01$	6,61
		0,010	407 ± 2	$4,05 \pm 0,02$	6,63

Tabla 3.3.2-4: Resultados de los ajustes lineales de la influencia de la concentración de amina sobre k_{obs} en presencia de una disolución reguladora externa. $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $[NCNMPT]=10^{-4}$ M, $[Disol. Reguladora]_T=0,01$ M, $I=0,5$ M.

	$pH_m=4,04$	$pH_m=6,19$	$pH_m=6,59$
O.O	$(-0,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(-5,5 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(-14 \pm 8) \times 10^{-4}$
Pdte.	$0,1485 \pm 0,006$	$3,34 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,1$
r	0,9986	0,9999	0,9926
$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$0,1485 \pm 0,006$	$3,34 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,1$

Los valores de las constantes k_{2nd} obtenidos en todas las series de experiencias realizadas junto con los valores medios de pH de cada una de estas

series se recogen en la Tabla 3.3.2-5. En la Figura 3.3.2-5 aparecen representados los valores del $\log k_{2nd}$ vs. pH. Esta representación muestra la existencia de una dependencia compleja (no lineal) entre la constante de velocidad y la concentración de protones, el mecanismo de reacción que se proponga para que tenga validez deberá poder justificar este resultado.

Tabla 3.3.2-5: Resultados obtenidos para la constante de velocidad a diferentes valores de pH. T=25 °C, I=0,5M, $\lambda=245\text{nm}$, $[\text{NCNMPT}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Am}]_T > [\text{NCNMPT}]$, $[\text{Disol.Tampón}]_T=0,01\text{ M}$.

	$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$	$\log k_{2nd}$	pH _m
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$0,1485 \pm 0,006$	-0,8281	4,04
$\text{RNH}_2/\text{RNH}_3^+$	$0,76 \pm 0,02$	-0,1215	4,99
	$1,45 \pm 0,04$	0,1608	5,43
	$2,05 \pm 0,05$	0,3118	5,67
	$2,7 \pm 0,1$	0,4330	6,04
	$3,2 \pm 0,1$	0,5237	6,40
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$3,34 \pm 0,01$	0,5123	6,19
	$4,1 \pm 0,1$	0,6160	6,59

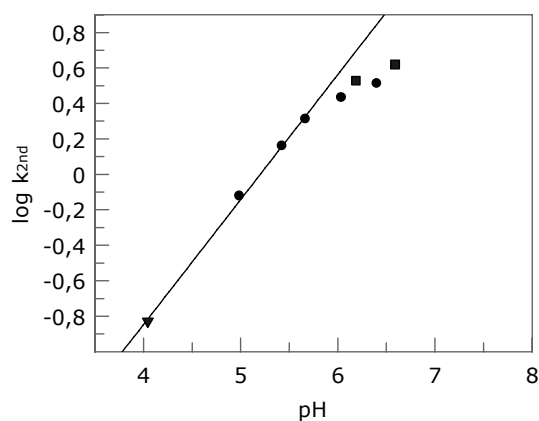


Figura 3.3.2-5: Perfil de pH para la reacción de cloración de 2,2,2-trifluoroetilamina con NCNMPT. T=25 °C, I=0,5 M, $\lambda=245\text{ nm}$, $[\text{NCNMPT}]=10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Am}]_T > [\text{NCNMPT}]$, $[\text{Disol.Tampón}]_T=0,01\text{ M}$, ● $\text{RNH}_2/\text{RNH}_3^+$, ■ $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, ▼ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

La Figura 3.3.2-5 permite comprobar también que para valores de pH por debajo del pK_a de la amina ($pK_a=5,70$) existe una relación lineal entre el $\log k_{2nd}$ y el pH con una pendiente de aproximadamente uno.

Mecanismo y discusión

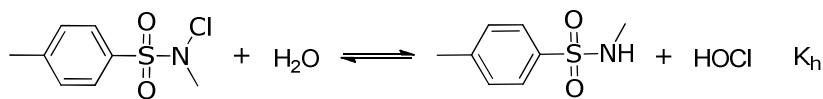
Para proponer un posible mecanismo de reacción es necesario conocer el comportamiento de cada uno de los reactivos en disolución, con el fin de conocer qué especies van a estar presentes en el medio cuando se mezclen ambos reactivos; en este sentido es importante tener en cuenta los posibles procesos ácido-base y de hidrólisis en los que puedan intervenir los reactivos cuando están en disolución.

N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida en disolución

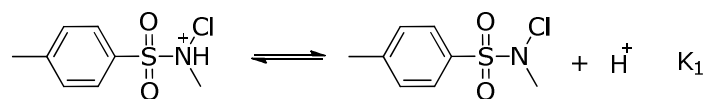
Cuando tenemos disoluciones acuosas de NCNMPT, pueden tener lugar dos procesos diferentes que podrían condicionar su reactividad:

- Este tipo de compuestos pueden sufrir procesos de hidrólisis que originarían en el medio la presencia de HOCl o ClO^- .

Para minimizar este proceso, las disoluciones de NCNMPT se preparan en acetonitrilo con lo que se garantiza que en el momento de producirse la mezcla de reacción la NCNMPT no se encuentra hidrolizada y que en todo caso, este proceso de hidrólisis tendría lugar en el medio de reacción. Sin embargo, si este proceso fuera determinante y la reacción transcurriera a través del HOCl o del ClO^- formado en esta hidrólisis, la velocidad de reacción sería independiente de la concentración de amina. El hecho de que, en nuestro caso, en las condiciones en las que se han realizado las experiencias, se haya encontrado que la velocidad aumente al aumentar la concentración de amina justifica que este proceso de hidrólisis no es la etapa determinante de la velocidad de reacción.

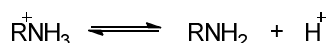
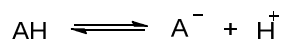
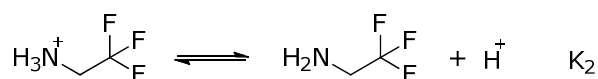


- Por otra parte, la NCNMPT puede sufrir un proceso de protonación y aunque el pK_a de este proceso no está disponible en la bibliografía, podemos suponer en concordancia con otros resultados que debe ser muy pequeño, en todo caso menor de 3; por esta razón, en las condiciones de pH en las que se han realizado las experiencias la especie sin protonar va a ser la especie mayoritaria que esté presente en el medio,



2,2,2-trifluoroetilamina en disolución acuosa

La 2,2,2-trifluoroetilamina es una base débil cuyo equilibrio de ionización puede escribirse de la forma:



En la bibliografía se han encontrado diversos valores del pK_a correspondiente a este equilibrio en disolución acuosa que aparecen resumidos en la Tabla 3.3.1-9. En este trabajo se considerará el valor de $\text{pK}_a = 5,70$ ya que es el valor que se ha encontrado más referenciado. En la Figura 3.3.1-12 se muestra la distribución de las especies RNH_3^+ y RNH_2 , donde se puede observar que a valores de $\text{pH} < 5,70$ predomina la especie RNH_3^+ y por encima de este valor predomina la especie libre RNH_2 .

Posibles etapas de reacción

De forma general se pueden establecer cuatro posibles etapas de reacción, combinación de dos especies clorantes con dos posibles especies de compuesto nitrogenado.

Realizando un tratamiento similar al que se ha realizado para la reacción de bencilamina con NCNMPT, se puede obtener una ecuación de velocidad para cada una de estas etapas y, representando para cada etapa el logaritmo de su constante cinética frente al pH se obtienen las curvas que se muestran en la Figura 3.3.2-6.

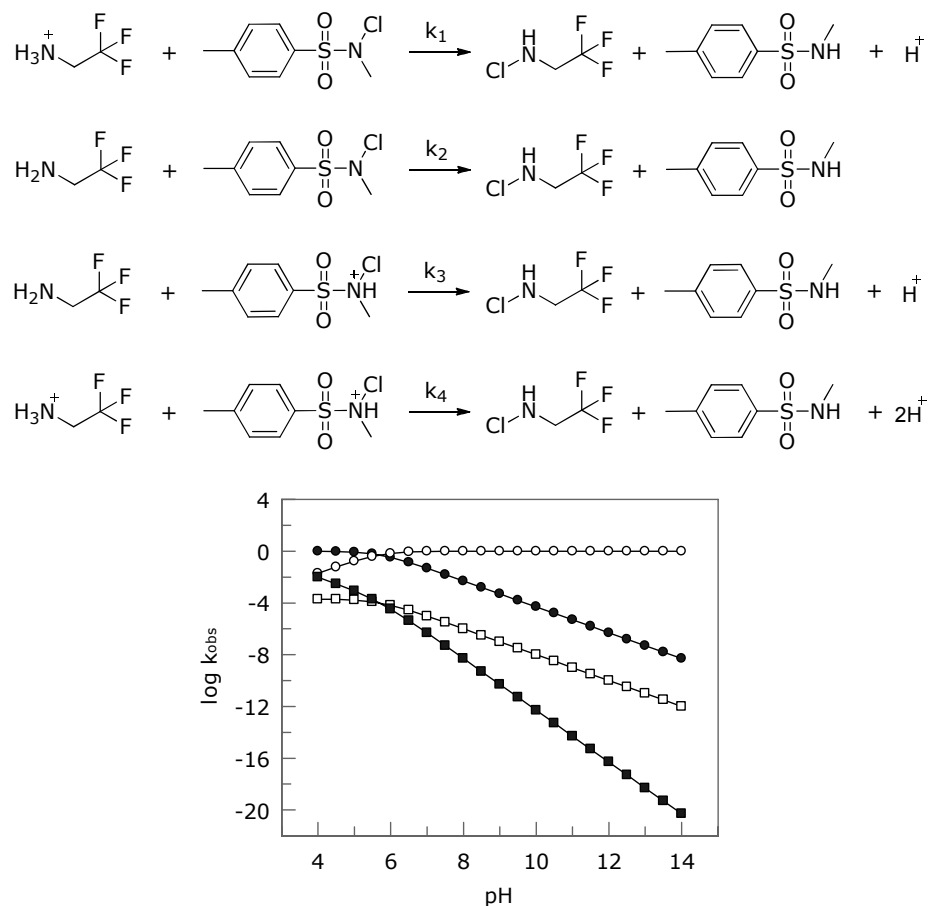


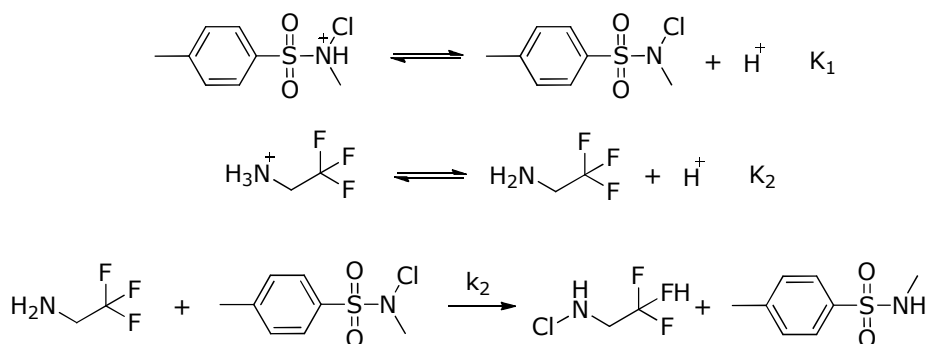
Figura 3.3.2-6: Variación teórica del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH. ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

Comparando los resultados experimentales obtenidos con las representaciones deducidas a partir de las etapas antes indicadas, puede deducirse que sólo la etapa 2 justificaría los resultados obtenidos, reacción entre NCNMPT libre y 2,2,2-trifluoroetilamina, que muestran un aumento de la constante de velocidad al aumentar el pH cuando trabajamos a valores de pH menores que el pK_a del compuesto a estudiar.

Esto nos indica que las etapas 3 y 4 no van a tener importancia, dado que la concentración de la NCNMPT protonada en las condiciones en las que se han realizado los estudios es muy pequeña y no van a tener incidencia sobre la velocidad de reacción. Y la etapa 1, tampoco va a tener importancia porque

conduce a una dependencia de la velocidad frente al pH diferente a la que se produce experimentalmente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el mecanismo de reacción constará de las siguientes etapas:



Dado que los procesos de ionización son muy rápidos, la ecuación de velocidad para la formación del N-clorocompuesto, deducida de este mecanismo será:

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCNMPT}]$$

Expresando las concentraciones de RNH_2 y NCNMPT en función de las concentraciones totales:

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

$$[\text{NCNMPT}]_T = [\text{NCNMPT}] + [\text{NCNMPT}^+]$$

$$v_2 = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCNMPT}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Todos los experimentos se han realizado en condiciones de aislamiento, por lo que la concentración de la amina permanece prácticamente constante, $[\text{Am}]_T \cong \text{constante}$; además, las reacciones se han realizado en medios tamponados por lo que en cada experimento la $[\text{H}^+] \cong \text{constante}$. En estas condiciones, la ecuación de velocidad se puede escribir de la forma:

$$v_2 = k_{\text{obs}} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

en donde:

$$k_{obs} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

El estudio se ha realizado a valores de $pH > 4$, en estas condiciones $K_1 \gg [H^+]$, lo que nos indica que casi la totalidad de la NCNMPT va a estar como especie sin protonar y la ecuación de la constante k_{obs} se reduce a:

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

Por otra parte, la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , se define como:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs2}}{[Am]_T}$$

Obteniéndose para la constante cinética de la etapa determinante, k_2 , la siguiente ecuación:

$$k_2 = k_{2nd} \times \frac{K_2 + [H_3O^+]}{K_2}$$

En las Tablas 3.3.2-6 y 3.3.2-7 se resumen todos los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores calculados de k_{2nd} y k_2 para cada uno de los experimentos realizados utilizando las ecuaciones anteriores. Se puede observar que los valores de k_2 son prácticamente constantes lo que aporta una prueba de la validez de dicho mecanismo.

Tabla 3.3.2-6: Valores calculados para la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos utilizando una disolución reguladora de $\text{RNH}_2/\text{RNH}_3^+$.

pH	$[\text{Am}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{min}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5,01	0,0025	17 ± 0	$0,68 \pm 0$	4,01
4,97	0,0050	34 ± 0	$0,68 \pm 0$	4,33
5,01	0,0075	55 ± 0	$0,73 \pm 0$	4,33
4,97	0,010	73 ± 0	$0,73 \pm 0$	4,65
5,44	0,0025	32 ± 0	$1,28 \pm 0$	6,73
5,42	0,0050	64 ± 0	$1,28 \pm 0$	4,16
5,42	0,0075	102 ± 1	$1,36 \pm 0$	3,89
5,43	0,010	140 ± 1	$1,40 \pm 0$	4,13
5,56	0,0010	18 ± 0	$1,8 \pm 0$	4,28
5,67	0,0025	42 ± 0	$1,68 \pm 0$	3,48
5,72	0,0050	93 ± 0	$1,86 \pm 0$	3,64
5,69	0,0075	148 ± 0	2 ± 0	3,99
5,71	0,010	200 ± 0	2 ± 0	3,95
6,03	0,0010	30 ± 0	3 ± 0	4,40
5,97	0,0025	63 ± 0	2 ± 0	3,87
6,06	0,0050	126 ± 0	2 ± 0	3,62
6,07	0,0075	198 ± 1	$2,64 \pm 0,01$	3,77
6,06	0,010	273 ± 1	$2,73 \pm 0,01$	3,92
6,35	0,0010	55 ± 0	5 ± 0	6,73
6,41	0,0025	87 ± 0	3 ± 0	4,16
6,43	0,0050	164 ± 1	$3,28 \pm 0,02$	3,89
6,41	0,0075	259 ± 2	$3,45 \pm 0,03$	4,13
6,42	0,010	341 ± 3	$3,41 \pm 0,03$	4,06
$\overline{k_2} + s = (4,3 \pm 0,8) \text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$				

Tabla 3.3.2-7: Valores calculados para la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos realizados utilizando una disolución de reguladora

	pH	[Am] _T /M	$k_{obs}/10^{-4}\text{min}^{-1}$	$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$	$k_2/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,06	0,0025	$3,14 \pm 0,02$	$0,1256 \pm 0,0008$	5,61
	4,04	0,0050	$6,24 \pm 0,02$	$0,1248 \pm 0,0004$	5,92
	4,03	0,0075	$10,17 \pm 0,02$	$0,1356 \pm 0,0003$	6,48
	4,05	0,010	$14,24 \pm 0,02$	$0,1424 \pm 0,0002$	6,50
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	6,15	0,0025	$77,8 \pm 0,3$	$3,11 \pm 0,01$	4,21
	6,19	0,0050	$161,5 \pm 0,5$	$3,23 \pm 0,01$	4,27
	6,21	0,0075	246 ± 1	$3,28 \pm 0,01$	4,29
	6,22	0,010	328 ± 2	$3,28 \pm 0,02$	4,27
	6,55	0,0025	$93,1 \pm 0,2$	$3,7245 \pm 0,008$	4,25
	6,59	0,0050	191 ± 1	$3,81 \pm 0,02$	4,31
	6,61	0,0075	290 ± 1	$3,87 \pm 0,01$	4,35
	6,63	0,010	407 ± 2	$4,05 \pm 0,02$	4,52
$\overline{k_2} \pm s = (4,9 \pm 0,9) \text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$					

El valor medio de k_2 obtenido considerando todos los experimentos, se puede considerar como el valor de la constante de velocidad para esta reacción.

$$k_2 = (4,6 \pm 0,6) \text{M}^{-1} \text{min}^{-1} = (0,08 \pm 0,01) \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Este valor puede utilizarse para calcular unos valores de k_{2nd} teóricos a cualquier valor de pH que nos permitan trazar la curva $\log k_{2nd}$ vs. pH.

$$k_{2nd} = k_2 \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

La representación de este perfil teórico $\log k_{2nd}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.3.2-7.

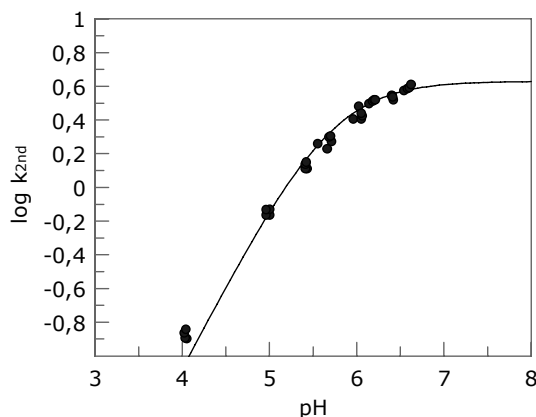


Figura 3.3.2-7: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

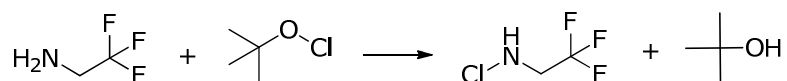
En los párrafos anteriores se han presentado los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con NCNMPT, estudiada en el intervalo de pH=4,0-6,70 que se corresponde con valores de pH próximos al valor del pK_a de la amina ($pK_a=5,70$); lo cual permite establecer que la velocidad de la reacción está condicionada por la concentración de amina libre presente en el medio, y será este equilibrio de protonación de la amina lo que permita interpretar el comportamiento cinético de esta reacción. Este mecanismo de reacción es análogo al propuesto en las reacciones de NCNMPT con los otros 9 compuestos nitrogenados estudiados en esta tesis (capítulo 3.2.4 y capítulo 3.4.1).

Este mecanismo permite interpretar todos los resultados experimentales obtenidos, órdenes de reacción y la dependencia compleja existente entre la constante de velocidad y el pH del medio.

Finalmente indicar que una amplia discusión de las reacciones de NCNMPT con compuestos orgánicos nitrogenados se realizará en el capítulo 3.4, donde se comparan los resultados obtenidos en las 10 reacciones estudiadas con este agente clorante en esta tesis doctoral.

3.3.3. REACCIÓN DE CLORACIÓN CON TERT-BUTILHIPOCLORITO (^tBuOCl).

Otro de los estudios cinéticos realizados es la reacción de cloración de 2,2,2-trifluoroetilamina con ^tBuOCl cuya ecuación estequiométrica puede escribirse de la forma:



El objetivo de este estudio es conocer la influencia que determinadas condiciones experimentales ejercen sobre la velocidad de reacción y así, poder obtener la ecuación de velocidad experimental y proponer un mecanismo de reacción concordante con los resultados experimentales.

Reactivos

Para la realización de estos experimentos se han preparado las disoluciones que se indican, siguiendo los protocolos establecidos en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de tert-butilhipoclorito 0,026 M: se ha preparado cada día a partir del producto sintetizado utilizando como disolvente acetonitrilo.
- Disolución de 2,2,2-trifluoroetilamina: para la realización de los estudios cinéticos en disolución acuosa, las disoluciones se han preparado utilizando el clorhidrato de 2,2,2-trifluoroetilamina suministrado por la casa Aldrich, tal como se ha descrito en el capítulo 3.1.1.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.

Instrumental utilizado

Para la realización de los estudios previos y de las experiencias cinéticas se han utilizado los equipos que se indican a continuación y que se han descrito en el capítulo 3.1.1.

- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para establecer las condiciones de trabajo.
- Termostato.
- Espectrofotómetro de flujo detenido: se ha utilizado con mezclado asimétrico para el seguimiento de la reacción.
- pH-metro.

Estudios previos. Selección de la longitud de onda

Se han realizado estudios espectrofotométricos de los reactivos y de la mezcla de reacción por separado realizando espectros entre 200 y 360 nm. En la Figura 3.3.3-1 puede observarse que al producirse la mezcla de reacción aparece una banda de absorción a 252 nm, que se corresponde con el máximo de absorción de la N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina. Teniendo en cuenta estos estudios previos se ha elegido la longitud de onda de 252 nm como la más idónea para el seguimiento de la reacción.

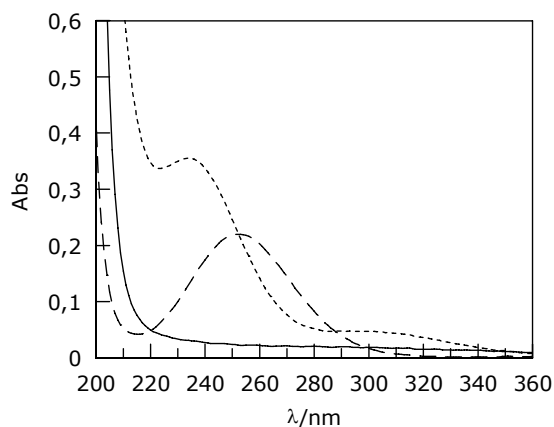


Figura 3.3.3-1: Espectros UV-Vis.

----- $[^t\text{BuOCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ ——— $[\text{RNH}_2] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ — — Mezcla reacción

Preparación de las mezclas de reacción

Todas las experiencias se han realizado en condiciones en las que la concentración de amina ha estado en exceso con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$, por lo que la concentración de amina puede considerarse prácticamente constante en el transcurso de la reacción.

Para mantener constante el pH del medio se han utilizado disoluciones reguladoras. En este caso, se ha utilizado la propia amina para elaborar la disolución reguladora, añadiendo un volumen de NaOH de concentración conocida adecuada para obtener el porcentaje de amina libre deseado en cada experimento.

La disolución de $^t\text{BuOCl}$ se ha preparado cada vez que se quería realizar experiencias cinéticas. El seguimiento de la reacción se ha realizado utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido equipado de un mezclador asimétrico, que ha permitido mezclar un volumen de la disolución de $^t\text{BuOCl}$ en acetonitrilo con 25

volumenes de disolución acuosa del resto de los reactivos, minimizándose así el efecto de la presencia del acetonitrilo en el medio de reacción.

Todas las experiencias cinéticas se han realizado a 25 °C y, a una fuerza iónica 0,5 M.

Orden de reacción con respecto al tert-butilhipoclorito

De acuerdo con el esquema de reacción antes indicado, la ecuación general para la velocidad de reacción se puede expresar de la forma:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b [{}^t\text{BuOCl}]^c$$

Donde a, b y c representan los órdenes de reacción con respecto a las concentraciones de cada uno de los reactivos.

Teniendo en cuenta como se han realizado los experimentos, todas las condiciones experimentales han permanecido constantes durante la realización del mismo, excepto la concentración del reactivo limitante, por lo que la ecuación de velocidad se puede escribir de la forma:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{N} - \text{cloramina}]}{dt} = k_{\text{obs}} [{}^t\text{BuOCl}]^c$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b$$

Suponiendo que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ${}^t\text{BuOCl}$, la ecuación integrada de esta ecuación de velocidad queda de la forma:

$$[{}^t\text{BuOCl}]_t = [{}^t\text{BuOCl}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}}t}$$

Considerando la relación entre la absorbancia y la concentración, esta ecuación puede escribirse:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \times e^{-k_{\text{obs}}t}$$

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}}t$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t, y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

Los datos cinéticos absorbancia-tiempo de cada experiencia se han analizado con el software incluido en el programa de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido, lo que ha permitido comprobar el ajuste de estos datos a la ecuación integrada de orden uno.

En la Figura 3.3.3-2 se muestra un ejemplo del ajuste de los datos a la ecuación integrada de orden uno en función de las absorbancias, lo que permite confirmar que la suposición de orden uno con respecto al $t\text{BuOCl}$ es correcta.

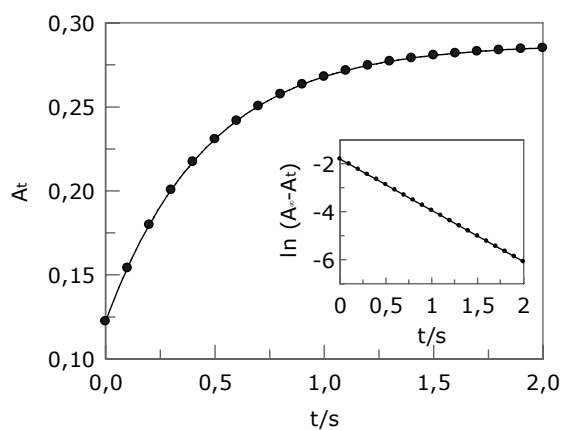


Figura 3.3.3-2: Ejemplo de ajuste a la ecuación integrada orden uno. $\lambda=252$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[t\text{BuOCl}]=10^{-3}$ M, $[\text{RNH}_2]_T=0,01$ M.

Influencia de la concentración de 2,2,2-trifluoroetilamina

Para estudiar la influencia de la concentración de 2,2,2-trifluoroetilamina sobre la constante de velocidad se han realizado una serie de experiencias en las que, de unas a otras, se ha variado la concentración de amina manteniendo constantes las demás condiciones experimentales. Se han realizado cinco series de experiencias a valores de pH aproximadamente de: 5,24, 5,47, 5,93, 6,35 y 6,82, utilizando para ello disoluciones reguladoras de la propia amina que contenían un 26, 37, 63, 82 y 93 % de amina libre.

En la Tabla 3.3.3-1, se resumen los resultados obtenidos para cada una de las cinco series de experiencias realizadas.

Tabla 3.3.3-1: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=252$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5M$, $[^tBuOCl]=10^{-3}$ M.

f_{RNH_2}	pH_m	$[RNH_2]_T/M$	k_{obs}/s^{-1}	pH
0,26	5,24	0,010	$1,23 \pm 0,06$	5,24
		0,025	$6,8 \pm 0,3$	5,21
		0,050	$26,1 \pm 0,5$	5,22
		0,075	57 ± 2	5,27
		0,10	101 ± 2	5,27
0,37	5,47	0,010	$1,66 \pm 0,03$	5,43
		0,025	$8,4 \pm 0,3$	5,45
		0,050	32 ± 1	5,46
		0,075	68 ± 3	5,50
		0,10	119 ± 3	5,49
0,63	5,93	0,010	$2,14 \pm 0,05$	5,92
		0,025	$10,9 \pm 0,2$	5,90
		0,050	38 ± 1	5,97
		0,075	81 ± 1	5,96
		0,10	140 ± 3	5,92
0,82	6,35	0,010	$2,0 \pm 0,1$	6,33
		0,025	$8,3 \pm 0,5$	6,33
		0,050	$25,7 \pm 0,3$	6,36
		0,075	52 ± 1	6,38
		0,10	91 ± 3	6,37
0,93	6,82	0,010	$2,2 \pm 0,1$	6,71
		0,025	$7,1 \pm 0,1$	6,81
		0,050	$19,1 \pm 0,3$	6,86
		0,075	34 ± 2	6,87
		0,10	55 ± 2	6,87

Estos resultados muestran que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la concentración de amina total; la representación gráfica de los

datos, Figura 3.3.3-3, muestra que no existe una relación lineal entre la constante y la concentración. Resultado contrario a lo que se ha obtenido en los otros estudios cinéticos con otras aminas presentadas en este trabajo.

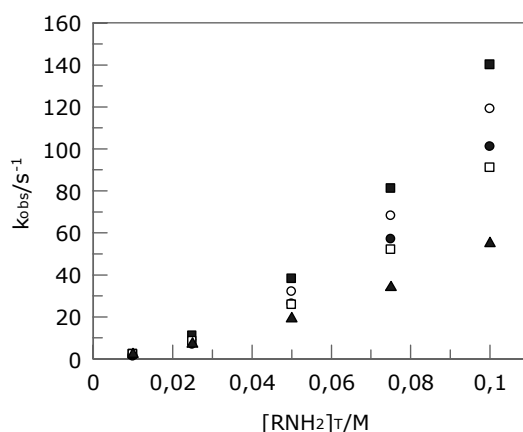


Figura 3.3.3-3: Influencia de la concentración de amina total sobre la constante de velocidad. $\lambda=252$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=10^{-3}$ M, ● $\text{pH}_m=5,24$, ○ $\text{pH}_m=5,47$, ■ $\text{pH}_m=5,93$, □ $\text{pH}_m=6,35$, ▲ $\text{pH}_m=6,82$.

Estos resultados indican que no hay una dependencia de orden uno con respecto a la concentración de amina, $a \neq 1$, por lo que para determinar la dependencia entre la constante de velocidad y la concentración de amina, se puede expresar la ecuación de la constante experimental k_{obs} en forma logarítmica:

$$\log k_{\text{obs}} = \log \left(k [\text{H}^+]^b \right) + a \log [\text{RNH}_2]$$

En la Figura 3.3.3-4 se muestra la representación del $\log k_{\text{obs}}$ frente al $\log [\text{RNH}_2]_T$ comprobándose que existe una relación lineal entre ambas variables y, determinándose por mínimos cuadrados la pendiente y la ordenada en el origen para cada una de las series estudiadas. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.3.3-2.

Estos resultados indican que el valor de a , orden con respecto a la concentración de amina, es $a > 1$ y para el pH más bajo estudiado es prácticamente $a=2$; pero a medida que aumenta el pH este valor va disminuyendo, lo que parece indicar que en la ecuación de velocidad deben intervenir tanto la amina libre como la amina protonada, lo cual podría permitir justificar este comportamiento. Será por tanto necesario plantear un mecanismo de reacción que nos permita justificar esta dependencia de la constante de velocidad con la concentración de amina.

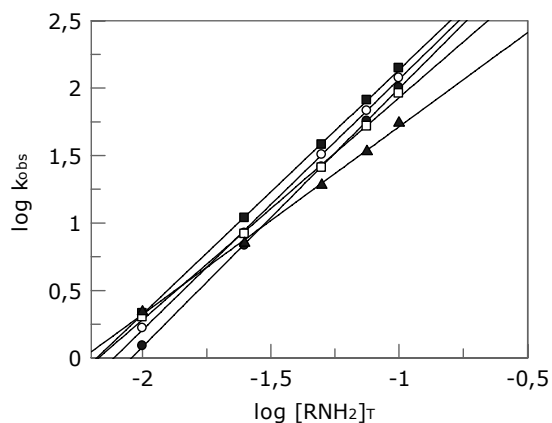


Figura 3.3.3-4: Ajuste a la ecuación logarítmica de k_{obs} . $\lambda=252$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=10^{-3}$ M, \bullet $\text{pH}_m=5,24$, \circ $\text{pH}_m=5,47$, \blacksquare $\text{pH}_m=5,93$, \square $\text{pH}_m=6,35$, \blacktriangle $\text{pH}_m=6,82$.

Tabla 3.3.3-2: Resultados del ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación logarítmica de k_{obs} .

f_{RNH_2}	pH_m	O.O	Pdte	r
0,26	5,24	$3,91 \pm 0,02$	$1,91 \pm 0,01$	0,9999
0,37	5,47	$3,92 \pm 0,03$	$1,86 \pm 0,02$	0,9998
0,63	5,93	$3,95 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,01$	0,9999
0,82	6,35	$3,58 \pm 0,05$	$1,65 \pm 0,05$	0,9994
0,93	6,82	$3,10 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,03$	0,9992

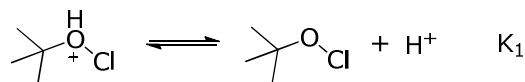
Mecanismo y discusión

Para poder establecer el mecanismo de reacción, es necesario conocer cuál es el comportamiento de los reactivos en disolución, lo cual nos va a permitir conocer cuales son las distintas especies reactivas presentes y cuál es su concentración. Por esta razón, es necesario analizar la distribución de las distintas especies de $^t\text{BuOCl}$ y de amina presentes en el medio, de acuerdo con sus equilibrios de disociación en el intervalo de pH estudiado.

Disolución de tert-butilhipoclorito

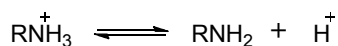
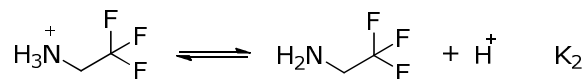
Tal como se ha preparado la mezcla de reacción, disolviendo el ${}^t\text{BuOCl}$ en acetonitrilo, se ha garantizado que en el momento de producirse la mezcla de reacción la única especie presente es el ${}^t\text{BuOCl}$.

En contacto con los demás reactivos que se encuentren en disolución acuosa se podría plantear la posibilidad de protonación de esta especie; sin embargo, no se han encontrado valores bibliográficos para esta constante de equilibrio K_1 pero es de esperar que su valor sea muy pequeño y, en las condiciones en las que se han realizado estos experimentos ($\text{pH}=5,24\text{-}6,82$) se puede suponer que la única especie presente es el ${}^t\text{BuOCl}$.



2,2,2-Trifluoroetilamina en disolución acuosa

La 2,2,2-trifluoroetilamina es una base débil cuyo equilibrio de ionización puede escribirse de la forma:



Tal como se ha indicado en el capítulo 3.3.1, en este trabajo se considerará el valor de $\text{p}K_a=5,70$ como valor más fiable. En la Figura 3.3.3-5, se muestra la distribución de las especies RNH_3^+ y RNH_2 para una disolución de concentración de amina total 0,001 M en función del pH.

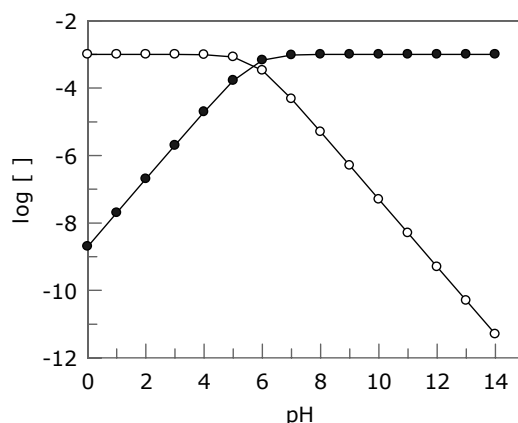
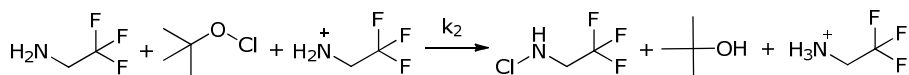
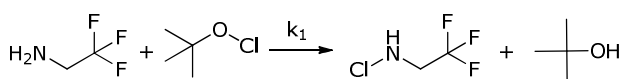
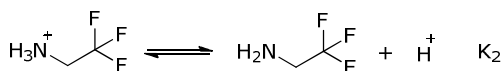
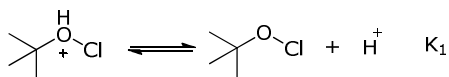


Figura 3.3.3-5: Distribución de las especies RNH_2 y RNH_3^+ . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $pK_a=5,70$, $[Am]_T=0,001\text{ M}$. ● $[RNH_2]$, ○ $[RNH_3^+]$.

En el intervalo de pH, $pH=5-7$, en el que se ha realizado el estudio de la reacción, la figura nos indica que en aquellos experimentos en los que el $pH>5,70$ va a predominar la amina libre mientras que, en aquellos realizados a un $pH<5,70$ va a predominar la amina protonada. Estos resultados nos indican que al plantear el mecanismo de reacción será necesario considerar la participación de estas dos especies.

Teniendo en cuenta los comentarios anteriores, se podrían plantear cuatro etapas de reacción, combinación de dos posibles especies de tert-butilhipoclorito y dos posibles especies de amina. Sin embargo, la información de la que se dispone para este tipo de reacciones, capítulo 3.2.3, de estas cuatro etapas posibles la única que se va a considerar es la reacción entre las dos especies neutras.

Por otra parte, una de las diferencias entre esta amina y los otros compuestos nitrogenados estudiados con este agente clorante (bencilamina, glicina y dimetilamina) es la diferencia en el valor del pK_a , 4 o 5 unidades menor que la de los otros compuestos estudiados, es decir, esta amina presenta unas características ácidas mayores por lo que es posible que la propia amina protonada pueda intervenir como una especie ácida que cataliza el proceso de reacción. Teniendo en cuenta este hecho, se puede plantear el siguiente mecanismo de reacción:



A partir de este mecanismo se obtiene una ecuación general de velocidad como suma de dos términos en el que se incluyen las posibles etapas por las que podría transcurrir la reacción:

$$v = -\frac{d[\text{tert-BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{N-cloramina}]}{dt} = k_1 [\text{RNH}_2][\text{tert-BuOCl}] + k_2 [\text{RNH}_2][\text{RNH}_3^+][\text{tert-BuOCl}]$$

Teniendo en cuenta que el estudio se ha realizado bajo condiciones de aislamiento estando la concentración de tert-BuOCl en defecto, la expresión para la velocidad de reacción se puede escribir:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{tert-BuOCl}]$$

Comparando ambas ecuaciones se obtiene la siguiente ecuación para la constante de velocidad experimental k_{obs} .

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{RNH}_2][\text{RNH}_3^+]$$

Si se realiza un balance de materia a la concentración de amina total ($[\text{Am}]_T$):

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

y teniendo en cuenta su equilibrio de disociación (K_2):



la ecuación para la constante de velocidad experimental queda de la forma:

$$k_{\text{obs}} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}^+]} [\text{Am}]_{\text{T}} + k_2 \frac{K_2 [\text{H}^+]}{(K_2 + [\text{H}^+])^2} [\text{Am}]_{\text{T}}^2$$

Se obtiene así una expresión que muestra la existencia de una dependencia compleja entre la constante de velocidad y la concentración de amina, dado que aparece un término cuadrático en dicha ecuación.

Para poder facilitar la interpretación de los resultados, esta ecuación se linealiza dividiéndola por la $[\text{Am}]_{\text{T}}$, resultando:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Am}]_{\text{T}}} = k_1 \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}^+]} + k_2 \frac{K_2 [\text{H}^+]}{(K_2 + [\text{H}^+])^2} [\text{Am}]_{\text{T}}$$

Si se cumple esta ecuación, la representación de $k_{\text{obs}}/[\text{Am}]_{\text{T}}$ vs $[\text{Am}]_{\text{T}}$ debe ser lineal pudiendo determinarse a partir de la pendiente el término catalítico de la amina (k_2) y, a partir de la ordenada en el origen la constante k_1 . En la Figura 3.3.3-6 se representan los resultados de las cinco series de experiencias, comprobándose que efectivamente existe una relación lineal entre las variables representadas, y en la Tabla 3.3.3-3 se resumen los resultados obtenidos por mínimos cuadrados para estos ajustes.

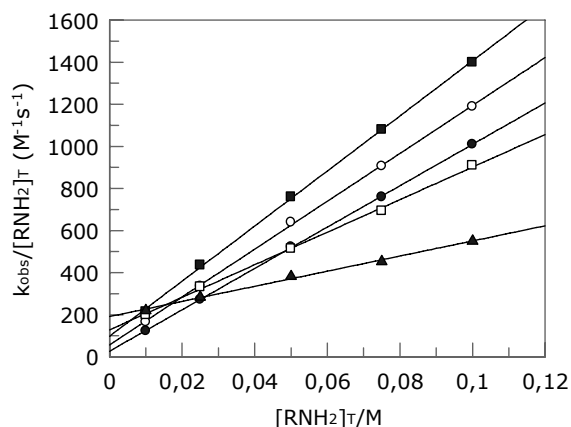


Figura 3.3.3-6: Influencia de la concentración de amina sobre la constante de velocidad. $\lambda=252$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{tBuOCl}]=10^{-3}$ M, ● pH_m=5,24, ○ pH_m=5,47, ■ pH_m=5,93, □ pH_m=6,35, ▲ pH_m=6,82.

Tabla 3.3.3-3: Resultados de los ajustes por mínimos cuadrados de las representaciones de la Figura 3.3.2-6.

pH _m	O.O	Pdte	r
5,24	26 ± 3	9832 ± 46	0,9999
5,47	56 ± 8	11379 ± 133	0,9998
5,93	97 ± 10	13082 ± 166	0,9997
6,35	127 ± 10	7736 ± 164	0,9993
6,82	191 ± 7	3594 ± 122	0,9983

La constante catalítica k_2 se puede calcular para cada experiencia a partir de la relación:

$$Pdte = k_2 \frac{K_2 [H^+]}{(K_2 + [H^+])^2}$$

En la Figura 3.3.3-7 se representa gráficamente los valores de las pendientes frente al término $K_2[H^+]/(K_2+[H^+])^2$, calculado utilizando el valor medio del pH de cada serie de experiencias (Tabla 3.3.2-3). En esta gráfica puede verse la buena relación lineal existente lo que es concordante con el mecanismo de reacción propuesto.

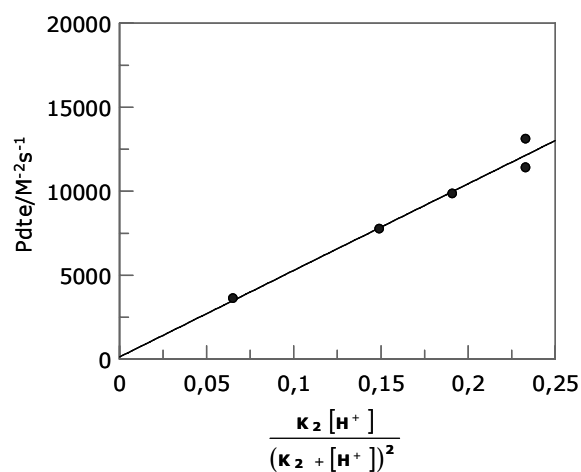


Figura 3.3.3-7: Representación para el cálculo de la constante catalítica k_2 .

Tabla 3.3.3-4: Valores de k_1 y k_2 calculados para cada uno de los experimentos.

pH	$[\text{RNH}_2]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_1/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_2/10^4 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$
5,24	0,010	$1,23 \pm 0,06$	101,4	5,14
5,21	0,025	$6,8 \pm 0,3$	106,8	5,32
5,22	0,050	$26,1 \pm 0,5$	105,0	5,26
5,27	0,075	57 ± 2	96,4	4,98
5,27	0,10	101 ± 2	96,4	4,98
5,43	0,010	$1,66 \pm 0,03$	160,4	5,00
5,45	0,025	$8,4 \pm 0,3$	155,7	4,94
5,46	0,050	32 ± 1	153,4	4,91
5,50	0,075	68 ± 3	144,8	4,80
5,49	0,10	119 ± 3	146,9	4,82
5,92	0,010	$2,14 \pm 0,05$	156,1	5,58
5,90	0,025	$10,9 \pm 0,2$	158,9	5,52
5,97	0,050	38 ± 1	149,7	5,76
5,96	0,075	81 ± 1	150,9	5,72
5,92	0,10	140 ± 3	156,1	5,58
6,33	0,010	$2,0 \pm 0,1$	157,5	5,03
6,33	0,025	$8,3 \pm 0,5$	157,5	5,03
6,36	0,050	$25,7 \pm 0,3$	155,5	5,25
6,38	0,075	52 ± 1	154,2	5,41
6,37	0,10	91 ± 3	154,8	5,33
6,71	0,010	$2,2 \pm 0,1$	209,6	4,43
6,81	0,025	$7,1 \pm 0,1$	205,8	5,38
6,86	0,050	$19,1 \pm 0,3$	204,2	5,94
6,87	0,075	34 ± 2	203,9	6,06
6,87	0,10	55 ± 2	203,9	6,06

$$\overline{k_1} \pm s = (154 \pm 37) \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\overline{k_2} \pm s = (5,3 \pm 0,3) 10^4 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$$

En la Tabla 3.3.3-4 se resumen los valores de las constantes k_2 calculados para cada una de las experiencias realizadas. Estos datos presentan una cierta dispersión tal como se observa en la Figura 3.3.3-8, aunque es posible calcular un valor medio que presenta un error menor del 6%; en dicha figura se incluye la línea correspondiente a este valor medio, calculado teniendo en cuenta todos los experimentos realizados, que resulta ser:

$$k_2 = (5,3 \pm 0,3) \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

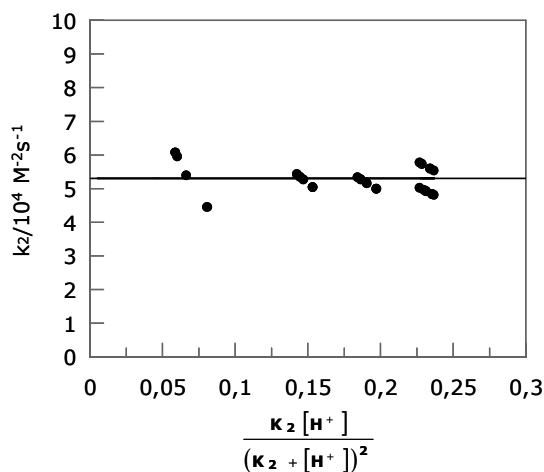


Figura 3.3.3-8: Dispersión de los valores de k_2 calculados. (Tabla 3.3.3-4).

La constante de velocidad k_1 se puede calcular para cada experiencia a partir de la relación siguiente en donde O.O son las ordenadas en el origen recogidas en la Tabla 3.3.3-3:

$$O.O = k_1 \frac{k_2}{k_2 + [H^+]}$$

Los resultados obtenidos a partir de esta relación, para cada una de las experiencias, se muestran en la Tabla 3.3.3-4 a partir de los cuales se puede obtener un valor medio para esta constante (k_1). Como puede observarse este valor obtenido va acompañado de un error importante ($\cong 24\%$), tal como era previsible dado que ha sido obtenido a partir de ordenadas en el origen que arrastran un gran error:

$$k_1 = (154 \pm 37) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Los resultados anteriormente comentados parecen confirmar el mecanismo propuesto para interpretar el comportamiento experimental de esta reacción.

En la ecuación deducida del mecanismo figuran las concentraciones de la amina libre y protonada. Esta ecuación puede reordenarse y escribirse de la forma:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{RNH}_2]} = k_1 + k_2 [\text{RNH}_3^+]$$

Lo que nos indica que si el mecanismo propuesto es correcto debe existir una linealidad entre $k_{\text{obs}}/[\text{RNH}_2]$ y la $[\text{RNH}_3^+]$.

Las concentraciones de amina libre y amina protonada, calculadas a partir de la concentración de la amina total, del pH y del pK_a de la amina, para cada experiencia se muestran en la Tabla 3.3.3-5.

En la Figura 3.3.3-9 se representan los valores de $k_{\text{obs}}/[\text{RNH}_2]$ vs. $[\text{RNH}_3^+]$ junto con la línea trazada utilizando los valores medios de k_1 y k_2 calculados en los párrafos anteriores, comprobándose la buena linealidad de todo el conjunto de datos.

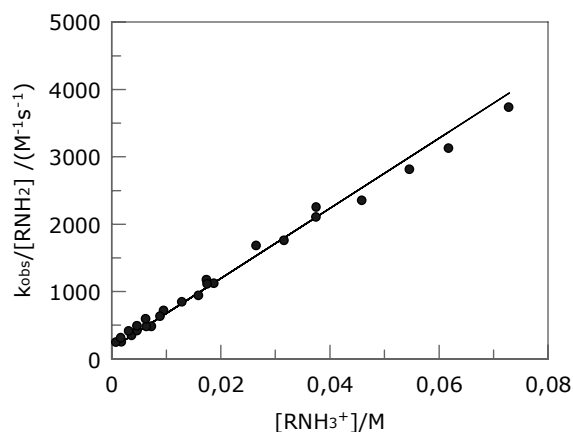


Figura 3.3.3-9: Representación de los valores de la Tabla 3.3.3-5.

En el capítulo 3.5.1 se hará uso del valor de k_1 calculado en este apartado para compararlo con los resultados obtenidos en las reacciones del $^t\text{BuOCl}$ con distintas aminas, y se comprobará que este valor va a cumplir las previsiones de las relaciones estructura-reactividad, aunque el mecanismo propuesto para esta amina es ligeramente diferente dado que incluye una etapa de autocatálisis.

Tabla 3.3.3-5: Valores de $[\text{RNH}_2]$ y de $[\text{RNH}_3^+]$ para cada uno de los experimentos.

pH	$[\text{RNH}_2]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$[\text{RNH}_2]/\text{M}$	$[\text{RNH}_3^+]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/[\text{RNH}_2]$ ($10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
5,24	0,010	$1,23 \pm 0,06$	0,0026	0,0074	0,478
5,21	0,025	$6,8 \pm 0,3$	0,0061	0,0189	1,112
5,22	0,050	$26,1 \pm 0,5$	0,0124	0,0376	2,098
5,27	0,075	57 ± 2	0,0203	0,0547	2,805
5,27	0,10	101 ± 2	0,0271	0,0729	3,728
5,43	0,010	$1,66 \pm 0,03$	0,0035	0,0065	0,475
5,45	0,025	$8,4 \pm 0,3$	0,0090	0,0160	0,933
5,46	0,050	32 ± 1	0,0183	0,0317	1,752
5,50	0,075	68 ± 3	0,0290	0,0460	2,344
5,49	0,10	119 ± 3	0,0381	0,0619	3,120
5,92	0,010	$2,14 \pm 0,05$	0,0062	0,0038	0,343
5,90	0,025	$10,9 \pm 0,2$	0,0153	0,0097	0,711
5,97	0,050	38 ± 1	0,0325	0,0175	1,168
5,96	0,075	81 ± 1	0,0484	0,0266	1,673
5,92	0,10	140 ± 3	0,0624	0,0376	2,243
6,33	0,010	$2,0 \pm 0,1$	0,0081	0,0019	0,247
6,33	0,025	$8,3 \pm 0,5$	0,0203	0,0047	0,410
6,36	0,050	$25,7 \pm 0,3$	0,0410	0,0090	0,626
6,38	0,075	52 ± 1	0,0620	0,0130	0,838
6,37	0,10	91 ± 3	0,0824	0,0176	1,104
6,71	0,010	$2,2 \pm 0,1$	0,0091	0,0009	0,241
6,81	0,025	$7,1 \pm 0,1$	0,0232	0,0018	0,306
6,86	0,050	$19,1 \pm 0,3$	0,0468	0,0032	0,408
6,87	0,075	34 ± 2	0,0703	0,0047	0,484
6,87	0,10	55 ± 2	0,0937	0,0063	0,587

3.4 REACCIONES CON N-CLORO-N-METIL-p-TOLUENSULFONAMIDA

3.4.1 REACCIONES DE FORMACIÓN DE N-CLORAMINAS UTILIZANDO N-CLORO-N-METIL-p-TOLUENSULFONAMIDA COMO AGENTE CLORANTE

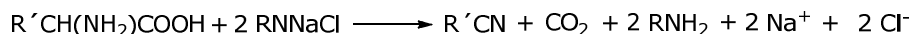
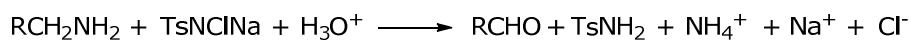
En este apartado se presenta el estudio de la reactividad de diferentes compuestos que presentan un grupo amino del tipo RNH_2 o $\text{RR}'\text{NH}$ con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida con el fin de estudiar la cinética de formación de N-cloraminas (RNHCl o $\text{RR}'\text{NCl}$), poder establecer la ecuación de velocidad de estas reacciones y, a partir del mecanismo de reacción propuesto calcular la constante de velocidad que nos permita posteriormente establecer correlaciones entre esta constante y parámetros estructurales.

En la revisión bibliográfica realizada se ha incluido un apartado dedicado al estudio de las reacciones de diversas N-clorosulfonamidas con compuestos orgánicos nitrogenados que contengan grupos amino, del tipo $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$.

Dentro de las N-clorosulfonamidas los compuestos más significativos son la cloramina-T (CAT) y bromamina-T (BAT) estando documentadas ampliamente muchas de estas reacciones, en el estudio de las cuales se ha identificado los productos de la reacción y se han realizado estudios cinéticos.

La característica común de estas N-clorosulfonamidas es la existencia de un enlace $\text{N}-\text{Cl}$ fuertemente polarizado en donde el cloro se encuentra en estado de oxidación +1. Estos compuestos se caracterizan por ser oxidantes que reaccionan con una gran variedad de grupos funcionales y con frecuencia son utilizados en los estudios analíticos o en investigaciones cinéticas.

En la gran mayoría de los trabajos cinéticos realizados, el seguimiento de la reacción se ha realizado utilizando una técnica iodométrica que permite determinar la concentración de Cl^+ existente en el medio a distintos tiempos. Como resultado de las investigaciones realizadas en la mayoría de los trabajos se establece que la reacción global del proceso puede escribirse de la forma:



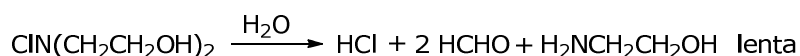
Estas reacciones transcurren con tiempos de vida media que varían dependiendo del pH del medio, pero en todo caso siempre mayores que varios minutos dado que si fueran más rápidas no podría utilizarse la iodometría para el seguimiento de la reacción.

Sin embargo, la información obtenida a partir de estudios espectrofotométricos permite establecer que esta reacción global, antes indicada, debe ser la superposición de dos procesos independientes que tienen lugar en el medio de reacción:

- un primer proceso es la formación de una N-cloramina que se produce con tiempos de vida media menores de algunos segundos y,



- un segundo proceso donde tiene lugar la descomposición oxidativa de la N-cloramina formada en la etapa anterior, proceso mucho más lento con tiempos de vida media mayores de varios minutos.



La NCNMPT es un compuesto similar a las cloraminas B y T, con la única diferencia de que no puede formarse la especie aniónica. Para esta N-clorosulfonamida se dispone de escasa información bibliográfica sobre estudios cinéticos con compuestos orgánicos nitrogenados, pero en todo caso, al producirse la reacción con estos compuestos, su comportamiento debe ser similar al de la CAT o de la CAB.

En este trabajo se presenta la reacción de la NCNMPT con diez compuestos nitrogenados diferentes, en medio ácido, y en todos los casos ha sido posible estudiar de forma independiente el proceso de formación de la N-cloramina. La evolución de la reacción se va a seguir utilizando un método espectrofotométrico, que permite ver de forma continua la variación de la absorbancia con el tiempo.

Los estudios previos han permitido comprobar que al producirse la mezcla de reacción se va a producir una modificación en los espectros de absorción, desapareciendo la banda de absorción a 235 nm debida al grupo N—Cl de la NCNMPT y la simultánea aparición de una nueva banda de absorción debido al N-clorocompuesto formado que se desplaza a longitudes de onda más bajas.

Si el estudio espectrofotométrico se continúa en el tiempo puede observarse una lenta desaparición de la banda correspondiente al N-

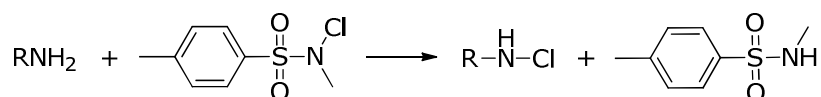
clorocompuesto formado en el medio de reacción. Por tanto, si los tiempos de reacción de estos dos procesos, formación y descomposición, son suficientemente diferentes se podrá llevar a cabo el estudio experimental de ambos procesos de forma separada, centrándose este trabajo en el estudio cinético del proceso rápido de formación de N-cloraminas.

Los compuestos estudiados se pueden agrupar en dos tipos:

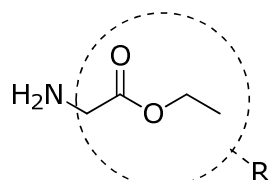
a) los que presentan un grupo amino primario (RNH₂):

Dentro de este grupo se han estudiado los siguientes compuestos: glicina etil ester (pK_a=7,75), glicilglicina (pK_a=8,25), glicina (pK_a=9,68) y metilamina (pK_a=0,72).

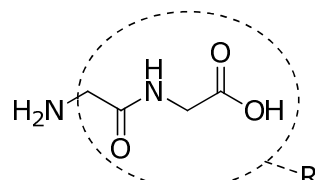
El esquema general que correspondería a cada una de estas reacciones es:



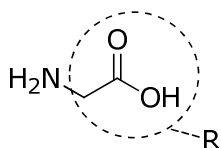
Donde con la letra R se designa a la cadena hidrogenocarbonada que diferencia a cada uno de estos compuestos.



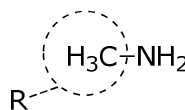
Glicina etil ester



Glicilglicina



Glicina



Metilamina

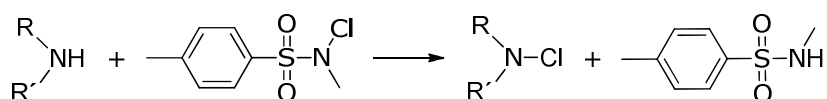
Como se verá en el procedimiento experimental, los estudios cinéticos se han realizado siempre en condiciones en las que el agente clorante ha sido el reactivo limitante, estando en concentraciones por lo menos diez veces menores con respecto al compuesto nitrogenado, por lo que la posibilidad de formación de dicloraminas debe descartarse y no se ha tenido en cuenta en este trabajo. Si las

concentraciones de agente clorante fueran mayores, si sería necesario considerar esta posibilidad.

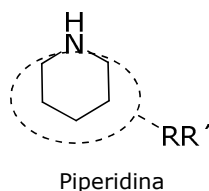
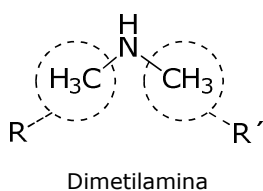
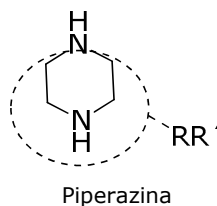
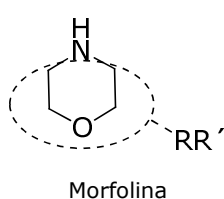
b) los que presentan un grupo amino secundario (RR'NH):

Dentro de este grupo se han estudiado los siguientes compuestos: morfolina ($pK_a=8,55$), piperazina ($pK_a=9,71$), dimetilamina ($pK_a=10,78$) y piperidina ($pK_a=11,12$).

El esquema general que correspondería a cada una de estas reacciones es:



Donde con las letras R y R' se designan a los grupos alquilo o arilo que están unidos al nitrógeno y que diferencian a cada uno de estos compuestos.



Reactivos

Para realizar este estudio se han preparado diversas disoluciones siguiendo las directrices indicadas en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de NCNMPT 0,05 M: se ha preparado cada día una disolución utilizando acetonitrilo como disolvente, a partir del reactivo sintetizado previamente.
- Disolución de glicina etil ester 1 M.
- Disolución de glicina 1 M.

- Disolución de glicilglicina 0,1 M.
- Disolución de metilamina 2 M.
- Disolución de morfolina 0,5 M.
- Disolución de piperidina 0,5 M.
- Disolución de piperazina 0,5 M.
- Disolución de dimetilamina 0,5 M.
- Disoluciones reguladoras: para controlar el pH del medio se han empleado distintas disoluciones reguladoras de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, HEPES/HEPES⁻ y $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1:

- Espectrofotómetro UV-Vis: se ha utilizado para la realización de los estudios previos.
- Espectrofotómetro de flujo detenido, con mezclado asimétrico y se ha utilizado para el seguimiento de la reacción.
- Termostato.
- pH-metro.

Estudios previos: selección de la longitud de onda

Con el fin de elegir las condiciones idóneas para el seguimiento cinético de la reacción, se han realizado unos estudios espectrofotométricos previos, de todos los reactivos: agente clorante, compuestos a clorar, disoluciones reguladoras y disoluciones para controlar la fuerza iónica, en las mismas concentraciones que las utilizadas en la mezcla de reacción. Se han preparado distintas mezclas de reacción y se ha realizado su estudio espectrofotométrico entre 200 y 400 nm.

La superposición de todos estos espectros ha permitido determinar aquella longitud de onda en la cual se produce una variación apreciable en la absorbancia al pasar de reactivos a productos, y que será la que se utilizará en estos estudios. En las gráficas siguientes, Figura 3.4.1-1 y 3.4.1-2, se muestran ejemplos de estos estudios espectrofotométricos, a partir de los cuales se ha elegido la longitud de onda de 245 nm como la más adecuada para estudiar la formación de las N-cloraminas.

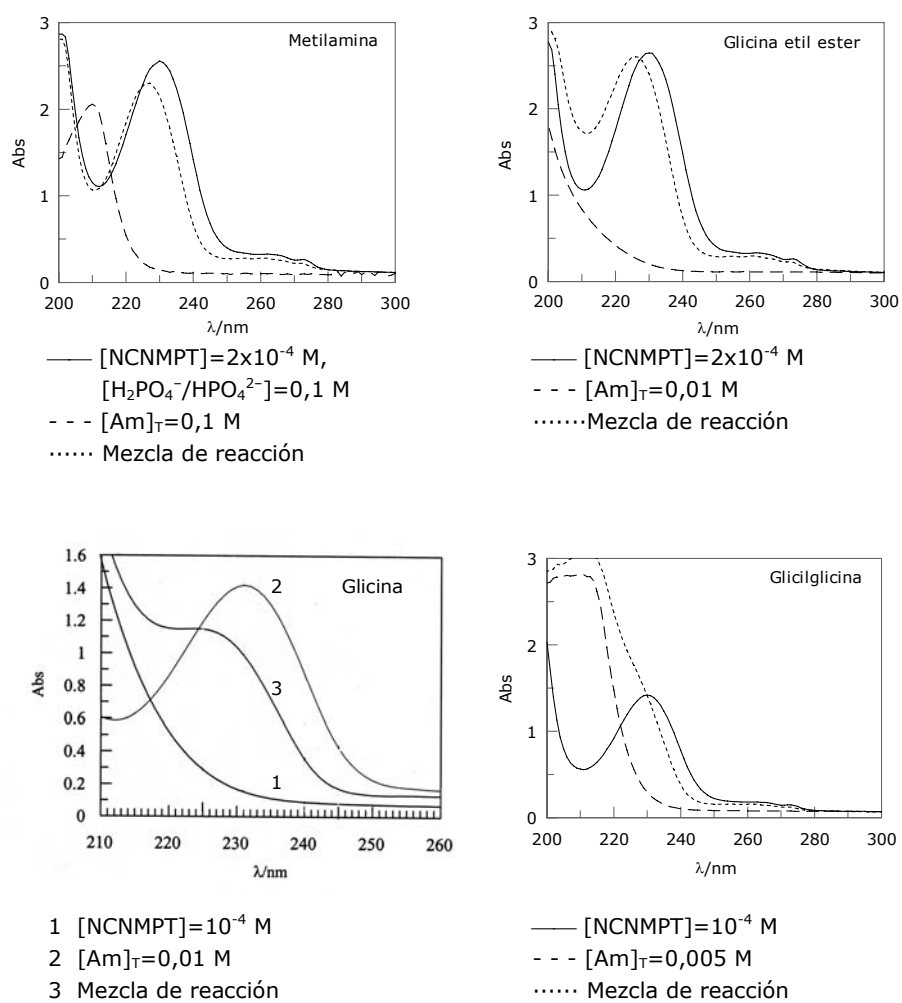


Figura 3.4.1-1: Espectros UV-Vis. Reacción de cloración de RNH₂ con NCNMPT.

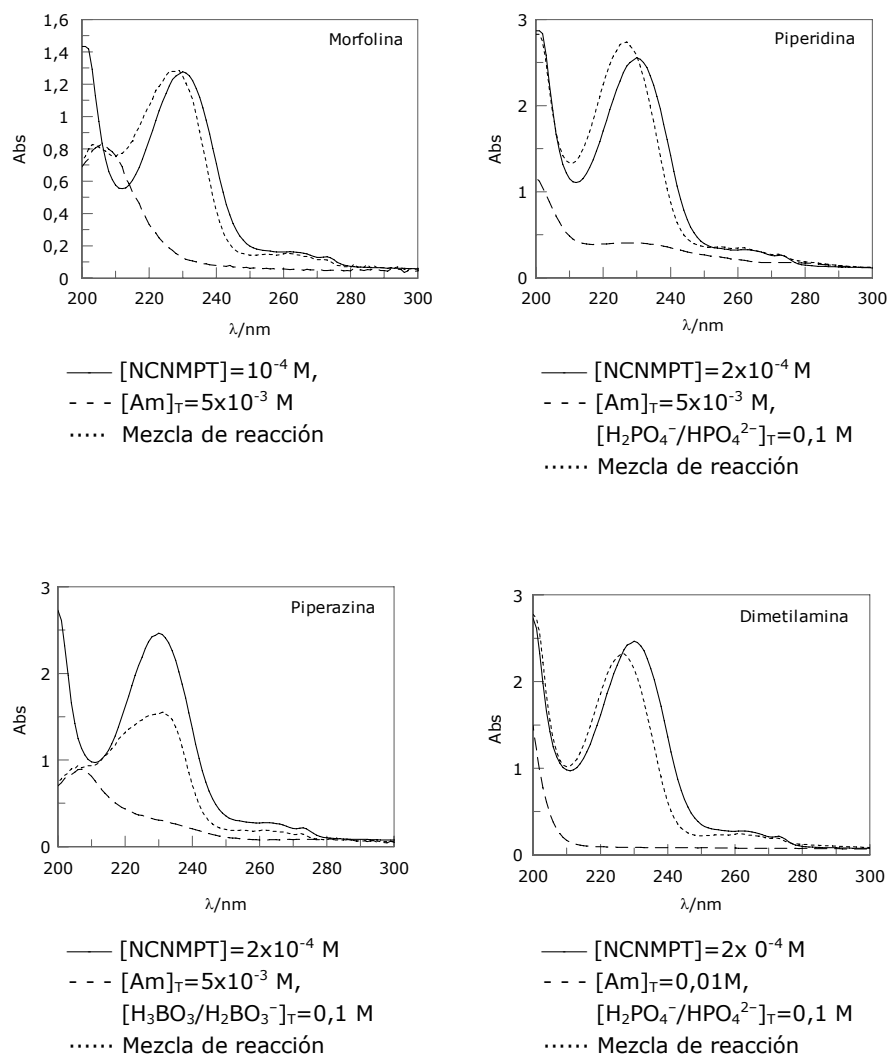


Figura 3.4.1-2: Espectros UV-Vis. Reacción de cloración de RR'NH con NCNMPT

Preparación de las mezclas de reacción

Todas las experiencias cinéticas se han realizado en condiciones de aislamiento estando el compuesto nitrogenado por lo menos diez veces en exceso con respecto al agente clorante, por lo que se puede considerar que su concentración va a ser prácticamente constante durante la reacción.

Todas las reacciones se han realizado en condiciones en las que durante la reacción el pH ha permanecido constante. Para alcanzar este objetivo se han utilizado disoluciones reguladoras y, se ha procurado que la concentración total del tampón externo fuera la misma para todas las experiencias realizadas con cada compuesto nitrogenado. En cada caso, se han realizado tres series de experiencias modificando la composición de la disolución reguladora para obtener resultados a tres pH diferentes. Siempre que ha sido posible, las experiencias se han realizado a un pH próximo al pK_a del compuesto nitrogenado, y las disoluciones de estos compuestos se han preparado de tal forma que el pH de la disolución fuera próximo al pH al que se quería estudiar la mezcla de reacción.

En todos los casos se ha añadido una cantidad de perclorato sódico para conseguir una fuerza iónica en el medio 0,5 M.

Todos los experimentos se han realizado a 25 °C.

La disolución de NCNMPT se ha preparado a diario utilizando como disolvente acetonitrilo, con el fin de evitar la hidrólisis de este compuesto antes de que se produzca la mezcla de reacción. Para minimizar el efecto del acetonitrilo se ha utilizado el espectrofotómetro de flujo detenido con mezclador asimétrico, añadiendo un volumen de este reactivo por cada veinticinco volúmenes de la disolución acuosa.

Ecuación de velocidad

Teniendo en cuenta la información bibliográfica así como los resultados que se han obtenido en nuestros estudios, se podría establecer una expresión general para la ecuación de velocidad de estas reacciones que tendrían la siguiente forma:

$$v = - \frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = \frac{d[\text{N-cloramina}]}{dt} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b [\text{NCNMPT}]^c$$

$$v = - \frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = \frac{d[\text{N-cloramina}]}{dt} = k [\text{RR}'\text{NH}]^a [\text{H}^+]^b [\text{NCNMPT}]^c$$

En estas ecuaciones se pueden hacer algunas simplificaciones dado que:

- a) los experimentos se han realizado en condiciones de aislamiento, por lo que:

$$[\text{RNH}_2] \gg [\text{NCNMPT}] \Rightarrow [\text{RNH}_2] \cong \text{constante}$$

$$[\text{RR}'\text{NH}] \gg [\text{NCNMPT}] \Rightarrow [\text{RR}'\text{NH}] \cong \text{constante}$$

- b) se han utilizado disoluciones reguladoras, por lo que la $[\text{H}^+]^b$ es prácticamente constante.

De acuerdo con esto,

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NCNMPT}]^c$$

siendo en cada caso:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{RNH}_2]^a [\text{H}^+]^b$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{RR}'\text{NH}]^a [\text{H}^+]^b$$

Orden de reacción con respecto a la concentración de NCNMPT

En las ocho reacciones estudiadas se ha comprobado que siempre que se ha mantenido la condición de aislamiento y la constancia en el pH, los resultados experimentales se han ajustado a una cinética de orden uno.

$$-\frac{d[\text{NCNMPT}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{NCNMPT}]$$

$$[\text{NCNMPT}]_t = [\text{NCNMPT}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, esta ecuación puede escribirse de la forma:

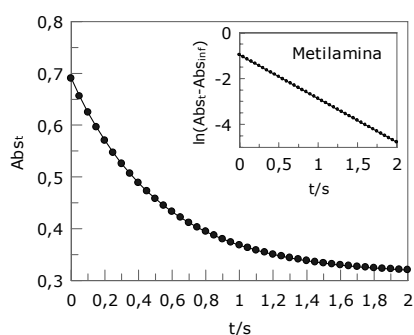
$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

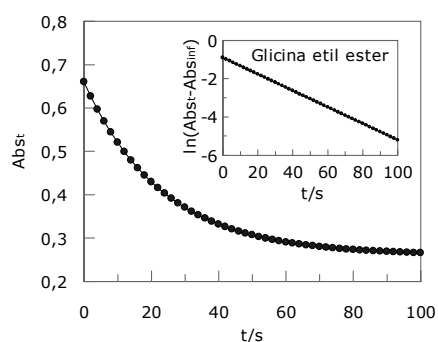
O bien, escrita en forma logarítmica:

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}} t$$

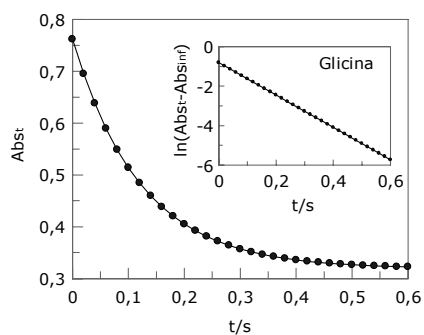
En las figuras siguientes, se muestran un ejemplo del ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética de orden uno.



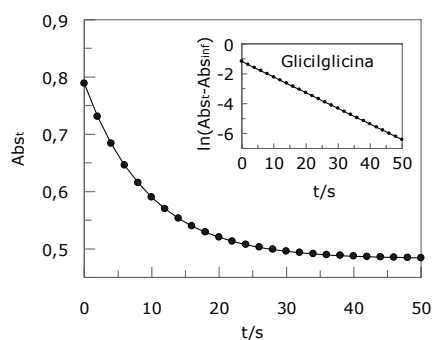
$[\text{NCNMPT}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0,1 \text{ M}$
 $[\text{Am}]_{\text{T}} = 0,2 \text{ M}$
 $\text{pH}_{\text{m}} = 7,03$



$[\text{NCNMPT}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{HEPES}/\text{HEPES}^-]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$
 $[\text{Am}]_{\text{T}} = 0,02 \text{ M}$
 $\text{pH}_{\text{m}} = 7,06$



$[\text{NCNMPT}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}} = 0,2 \text{ M}$
 $[\text{Am}]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$
 $\text{pH}_{\text{m}} = 9,68$



$[\text{NCNMPT}] = 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$
 $[\text{Am}]_{\text{T}} = 0,01 \text{ M}$
 $\text{pH}_{\text{m}} = 8,53$

Figura 3.4.1-3: Ajuste de los datos a la ecuación exponencial de orden uno. Reacción de cloración de RNH_2 con NCNMPT. $\lambda = 245 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M}$.

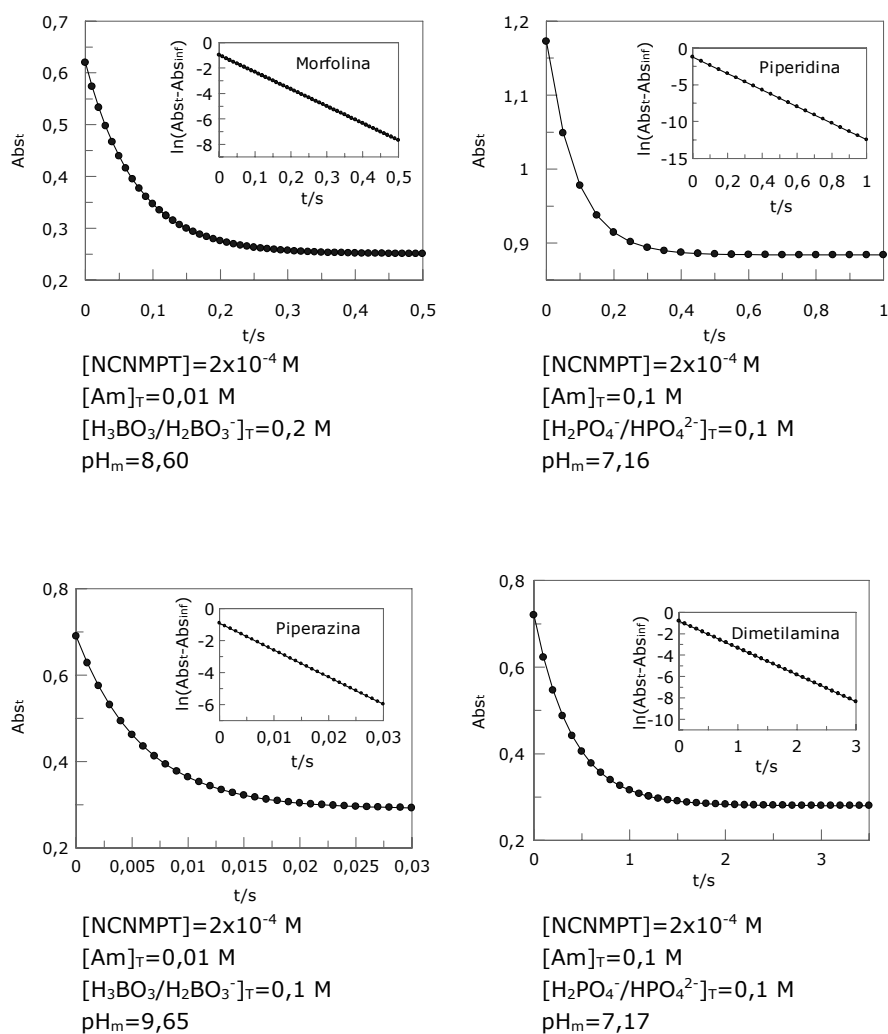


Figura 3.4.1-4: Ajuste de los datos a la ecuación exponencial de orden uno. Reacción de cloración de $RR'NH$ con NCNMPT. $\lambda = 245 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M}$.

Todos los experimentos se han repetido entre 8 y 10 veces, calculándose en cada caso k_{obs} mediante el programa de ajuste incluido en el software de control del espectrofotómetro de flujo detenido.

En todos los casos la reproducibilidad de los resultados ha sido buena incluyéndose en este trabajo los valores medios obtenidos para el conjunto de 8-10 experimentos. En el caso de que algún resultado se desviara más de un 3 % se ha repetido el experimento en su totalidad.

Influencia de la concentración de compuesto nitrogenado y del pH

Los resultados cinéticos obtenidos para cada uno de los compuestos nitrogenados se van a resumir en los subapartados siguientes:

a) los que presentan un grupo amino primario (RNH_2):

Glicina etil ester

La glicina etil ester es un sólido blanco, soluble en agua pero poco soluble en alcohol. Se utiliza principalmente como intermedio para los pesticidas y los insecticidas piretroides.

Para realizar este estudio se parte del clorhidrato de glicina etil ester y para preparar la disolución se ha añadido hidróxido sódico, para obtener una disolución de este compuesto a un valor de pH próximo al $pK_a=7,75$.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de HEPES/HEPES⁻ ($pK_a=7,564$), manteniendo una concentración total de 0,01 M, lo que ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 7 y 8,2, modificando la concentración de NaOH en la disolución de glicina etil ester y en la disolución de tampón externo.

Se han realizado tres series de experiencias a pH aproximados de: 7,06, 7,87 y 8,17, modificando en cada una de estas series la concentración de glicina etil ester entre 0,005 y 0,05 M. En todos los casos, los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-1.

Tabla 3.4.1-1: Influencia de la concentración de **glicina etil ester** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T= 5$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[HEPES/HEPES^-]_T=0,01$ M.

pH_m	pH	$[Am]_T/M$	k_{obs}/s^{-1}
7,06	7,10	0,0050	$0,0151 \pm 0,0002$
	7,09	0,0075	$0,024 \pm 0,001$
	7,07	0,010	$0,028 \pm 0,001$
	7,06	0,020	$0,043 \pm 0,001$
	7,03	0,030	$0,064 \pm 0,002$
	7,02	0,040	$0,085 \pm 0,002$
7,87	7,86	0,0075	$0,049 \pm 0,002$
	7,88	0,010	$0,065 \pm 0,002$
	7,87	0,020	$0,115 \pm 0,003$
	7,86	0,030	$0,181 \pm 0,005$
	7,87	0,040	$0,25 \pm 0,01$
8,17	8,20	0,0050	$0,046 \pm 0,001$
	8,19	0,0075	$0,075 \pm 0,002$
	8,19	0,010	$0,105 \pm 0,003$
	8,17	0,020	$0,194 \pm 0,006$
	8,16	0,030	$0,31 \pm 0,01$
	8,16	0,040	$0,40 \pm 0,01$
	8,12	0,050	$0,46 \pm 0,01$

Los resultados permiten comprobar que a medida que aumenta la concentración total de glicina etil ester aumenta la constante de velocidad k_{obs} , y en la Figura 3.4.1-5 puede comprobarse la relación lineal entre ambas variables, lo que nos indica que el orden con respecto a la concentración de glicina etil ester es uno, $a=1$.

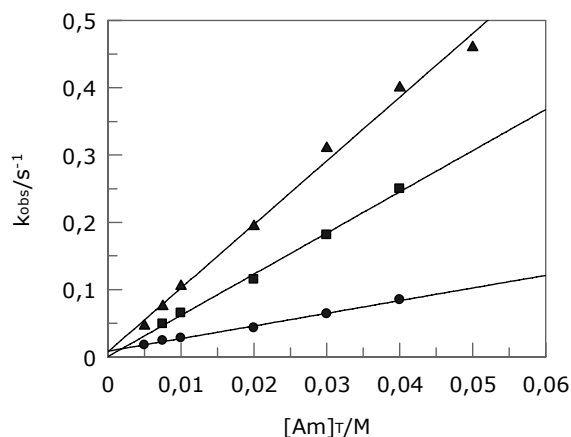


Figura 3.4.1-5: Influencia de la concentración de **glicina etil ester** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[HEPES/HEPES^-]_T=0,01$ M. ● pH_m=7,06, ■ pH_m=7,87, ▲ pH_m=8,17.

De acuerdo con la ecuación definida para k_{obs} :

$$k_{obs} = k [RNH_2]^a [H^+]^b$$

y teniendo en cuenta que en cada serie de experiencias la concentración de protones es constante se puede escribir:

$$k_{obs} = k_{2nd} [RNH_2]^a$$

Siendo

$$k_{2nd} = k [H^+]^b$$

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos de k_{obs} vs. $[Am]_T$, ha permitido comprobar que el orden con respecto a la glicina etil ester es $a=1$, y calcular a partir de la pendiente de este ajuste el valor de la constante de velocidad de orden dos (k_{2nd}).

Los valores de k_{2nd} se pueden también calcular para cada experimento teniendo en cuenta que:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs}}{[RNH_2]}$$

Tabla 3.4.1-2: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **glicina etil ester** en presencia de una disolución tampón de HEPES/HEPES⁻ a distintos valores de pH.

	pH_m=7,06	pH_m=7,87	pH_m=8,17
O.O	$(7 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(4,7 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(7 \pm 10) \times 10^{-3}$
Pdte.	$1,91 \pm 0,07$	$6,1 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,3$
r	0,9973	0,9980	0,9967
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	$1,91 \pm 0,07$	$6,1 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,3$

Los datos de la Tabla 3.4.1-1 han permitido comprobar que la constante de velocidad k_{obs} para una misma concentración de glicil etil ester aumenta al aumentar el pH del medio; los resultados de la Tabla 3.4.1-2 muestran que la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , aumenta al aumentar el pH. A partir de estos resultados, y teniendo en cuenta el tratamiento que se realizará más adelante al establecer el mecanismo para estas reacciones, se calculará una constante de velocidad independiente del pH.

En los subapartados siguientes se muestran los resultados obtenidos para estudios totalmente similares realizados con los otros compuestos nitrogenados que presentan el grupo amino primario. La única diferencia en cada caso ha sido la disolución reguladora utilizada y el intervalo de pH estudiado.

Glicilglicina

La glicilglicina es el péptido más simple. Tiene un gran interés biológico dado que funciona como aceptor de la enzima gamma-glutamyl, enzima de origen hepático que participa en la transferencia de aminoácidos a través de las membranas celulares.

Para realizar este estudio se parte de la glicilglicina comercial que se ha disuelto en agua y se le ha añadido NaOH para obtener una disolución con un pH próximo al pK_a ($pK_a=8,25$).

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ ($pK_a=9,26$), manteniendo una concentración total de 0,01 M, lo que nos ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 7,7 y 8,6, modificando la concentración de NaOH en la disolución de glicilglicina y en la disolución de tampón externo.

Se han realizado tres series de experiencias a valores de pH aproximados de: 7,78, 8,23 y 8,53, modificando en cada una de estas series la concentración de glicilglicina entre 0,0025 y 0,010 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-3.

Tabla 3.4.1-3: Influencia de la concentración de **glicilglicina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=10^{-4}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,01$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
7,78	7,79	0,0025	$0,0141 \pm 0,0003$
	7,79	0,0050	$0,026 \pm 0,002$
	7,78	0,0750	$0,035 \pm 0,001$
	7,77	0,010	$0,0457 \pm 0,0005$
8,23	8,24	0,0025	$0,0199 \pm 0,0007$
	8,24	0,0050	$0,039 \pm 0,001$
	8,23	0,0750	$0,057 \pm 0,002$
	8,21	0,010	$0,074 \pm 0,001$
8,53	8,52	0,0025	$0,027 \pm 0,001$
	8,54	0,0050	$0,052 \pm 0,002$
	8,53	0,0750	$0,075 \pm 0,003$
	8,54	0,010	$0,105 \pm 0,001$

Tabla 3.4.1-4: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **glicilglicina** en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ a distintos valores de pH.

	$\text{pH}_m=7,78$	$\text{pH}_m=8,23$	$\text{pH}_m=8,53$
O.O	$(4,0 \pm 0,7) \times 10^{-3}$	$(2,3 \pm 0,9) \times 10^{-3}$	$(0,5 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
Pdte.	$4,2 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,4$
r	0,9994	0,9997	0,9984
$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$4,2 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,4$

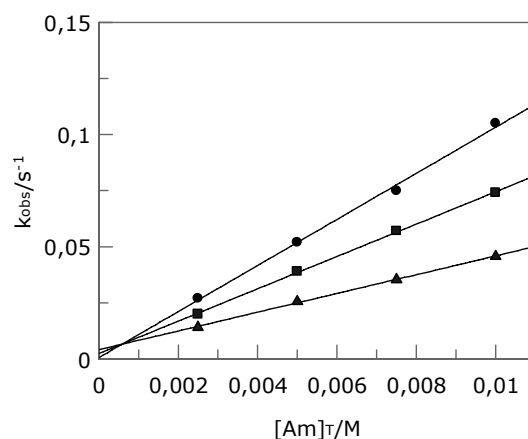


Figura 3.4.1-6: Influencia de la concentración de **glicilglicina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-4}$ M, $[H_3BO_3/H_2BO_3^-]_T=0,01$ M. \blacktriangle pH_m=7,78, \bullet pH_m=8,23, \blacksquare pH_m=8,53.

Glicina

La glicina también conocida como glicocola, pertenece al grupo de aminoácidos que forman las proteínas de los seres vivos y que es sintetizado por el propio organismo. Es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula. Actúa como un neurotransmisor inhibitor en el sistema nervioso central y, es un reactivo muy importante en la síntesis de un gran número de sustancias.

La glicina es un sólido estable, forma cristales blancos, sin olor. Es soluble en agua. Es un compuesto combustible, nocivo e irritante leve. Da lugar a productos peligrosos en descomposición: óxidos de nitrógeno, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Para realizar este estudio se parte de la glicina comercial que se ha disuelto en agua y se le ha añadido NaOH para obtener una disolución con un pH próximo al pK_a (pK_a=9,68).

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ (pK_a=9,26), manteniendo una concentración total de 0,2 M, lo que nos ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 9,1 y 9,7, modificando la concentración de NaOH en la disolución de glicina y en la disolución de tampón externo.

Se han realizado tres series de experiencias a pH aproximados de: 9,16, 9,38 y 9,68, modificando en cada una de estas series la concentración de glicina entre 0,005 y 0,050 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-5.

Tabla 3.4.1-5: Influencia de la concentración de **glicina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,2$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
9,16	9,16	0,0050	$1,34 \pm 0,03$
	9,17	0,0075	$2,21 \pm 0,02$
	9,17	0,010	$2,9 \pm 0,4$
	9,17	0,020	$6,1 \pm 0,1$
	9,16	0,030	$9,3 \pm 0,2$
	9,17	0,040	$11,8 \pm 0,4$
9,38	9,36	0,0050	$1,9 \pm 0,1$
	9,37	0,0075	$3,3 \pm 0,1$
	9,37	0,010	$4,5 \pm 0,1$
	9,39	0,020	$9,3 \pm 0,3$
	9,39	0,030	$14,7 \pm 0,4$
	9,39	0,040	19 ± 1
9,68	9,65	0,0050	$5,2 \pm 0,1$
	9,68	0,0075	$5,8 \pm 0,2$
	9,67	0,010	$8,0 \pm 0,3$
	9,69	0,020	$14,9 \pm 0,2$
	9,70	0,030	25 ± 1
	9,71	0,040	35 ± 1

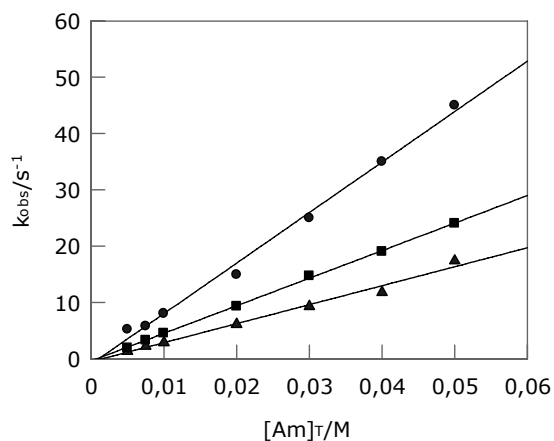


Figura 3.4.1-7: Influencia de la concentración de **glicina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[H_3BO_3/H_2BO_3^-]_T=0,2$ M. \blacktriangle pH_m=9,16, \blacksquare pH_m=9,38, \bullet pH_m=9,68.

Tabla 3.4.1-6: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **glicina** en presencia de una disolución tampón de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ a distintos valores de pH.

	pH _m =9,16	pH _m =9,38	pH _m =9,68
O.O	-0,5 ± 0,5	-0,4 ± 0,1	-1,0 ± 0,9
Pdte.	337 ± 17	490 ± 5	897 ± 32
r	0,9936	0,9997	0,9968
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	337 ± 17	490 ± 5	897 ± 32

Metilamina

La metilamina es la amina primaria más sencilla, y es la materia prima de síntesis de muchos otros compuestos comerciales; a partir de ella se obtienen fármacos (efedrina, teofilina...), pesticidas (carbofurano...), disolventes (N-metilformamida y N-metilpirrolidona) además de algunos surfactantes y reveladores utilizados en la fotografía. La metilamina surge de modo natural como resultado de la putrefacción y es un sustrato para la metanogénesis. En la industria de las refinerías se puede utilizar para extraer hidrógeno a partir de hidrocarburos y como aditivo.

Es un líquido incoloro en agua de olor acre; es un buen nucleófilo por ser moderadamente básica. Ataca al caucho, cobre, aluminio, aleaciones de zinc y superficies galvanizadas. El vapor se mezcla bien con el aire formándose mezclas explosivas.

Para realizar este estudio se parte del clorhidrato de metilamina que en disolución acuosa origina una disolución de $\text{pH} \approx 4,6$.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a=6,8$), manteniendo una concentración total de 0,1 M, lo que nos ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 5,9 y 7,1, modificando la concentración de NaOH en la disolución de tampón externo.

Se han realizado tres series de experiencias a pH aproximados de: 5,91, 6,51 y 7,03, modificando en cada una de estas series la concentración de metilamina entre 0,025 y 0,30 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-7.

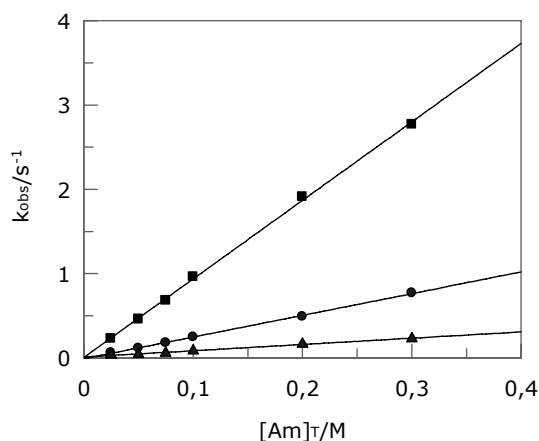


Figura 3.4.1-8: Influencia de la concentración de **metilamina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{T}}=0,1$ M. \blacktriangle $\text{pH}_m=5,91$, \bullet $\text{pH}_m=6,51$, \blacksquare $\text{pH}_m=7,03$.

Tabla 3.4.1-7: Influencia de la concentración de **metilamina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
5,91	5,93	0,025	$0,035 \pm 0,001$
	5,95	0,050	$0,042 \pm 0,001$
	5,90	0,075	$0,057 \pm 0,001$
	5,92	0,10	$0,085 \pm 0,002$
	5,90	0,20	$0,164 \pm 0,003$
	5,88	0,30	$0,23 \pm 0,01$
6,51	6,51	0,025	$0,06 \pm 0,02$
	6,53	0,050	$0,115 \pm 0,004$
	6,52	0,075	$0,18 \pm 0,01$
	6,52	0,10	$0,247 \pm 0,005$
	6,50	0,20	$0,49 \pm 0,01$
	6,49	0,30	$0,77 \pm 0,01$
7,03	7,04	0,025	$0,23 \pm 0,01$
	7,04	0,050	$0,46 \pm 0,01$
	7,05	0,075	$0,68 \pm 0,01$
	7,04	0,10	$0,96 \pm 0,01$
	7,02	0,20	$1,91 \pm 0,04$
	6,97	0,30	$2,77 \pm 0,05$

Tabla 3.4.1-8: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **metilamina** en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a distintos valores de pH.

	pH_m=5,91	pH_m=6,51	pH_m=7,03
O.O	$(9 \pm 4) \times 10^{-3}$	$(12 \pm 6) \times 10^{-3}$	$(3 \pm 20) \times 10^{-3}$
Pdte.	$0,76 \pm 0,02$	$2,58 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,1$
r	0,9971	0,9996	0,9959
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	$0,76 \pm 0,02$	$2,58 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,1$

b) los que presentan un grupo amino secundario (RR'NH):

Dimetilamina

La dimetilamina también conocida como N-metilmetanamina es una amina secundaria que posee numerosas aplicaciones. Está presente de forma natural en los fluidos biológicos, como consecuencia de procesos metabólicos endógenos. Se sintetiza mediante la reacción del amoníaco y el alcohol, y se utiliza como acelerador en la vulcanización del caucho, en el curtido de cueros, en disolventes, en surfactantes, jabones, insecticidas y fungicidas. Es una materia prima para la fabricación de fármacos. Es importante su utilización en la industria, como por ejemplo en la síntesis de la dimetilformamida (DMF) y bajo la forma óxido de laurildimetilamina.

La dimetilamina anhidra es un gas licuado comprimido incoloro, de olor acre; es más denso que el aire y extremadamente inflamable. Se descompone al arder produciendo humos tóxicos incluidos óxidos de nitrógeno. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes. La disolución en agua es una base fuerte y, reacciona violentamente con ácidos para dar sales. El clorhidrato es un sólido blanco inodoro.

Para realizar este estudio se ha utilizado una disolución acuosa del clorhidrato de la dimetilamina que origina una disolución de $\text{pH} \approx 4,6$.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a=6,8$), manteniendo una concentración total de 0,1 M, lo que nos ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 6,1 y 7,3, modificando la concentración de NaOH en la disolución de tampón externo.

Se han realizado cuatro series de experiencias a pH aproximados de: 6,11, 6,61, 7,17 y 7,28, modificando en cada una de estas series la concentración de dimetilamina entre 0,015 y 0,10 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-9.

Los resultados permiten comprobar que a medida que aumenta la concentración total de dimetilamina aumenta la constante de velocidad k_{obs} y, en la Figura 3.4.1-9 puede comprobarse la relación lineal entre ambas variables, lo que nos indica que el orden con respecto a la concentración de dimetilamina es uno, $a=1$.

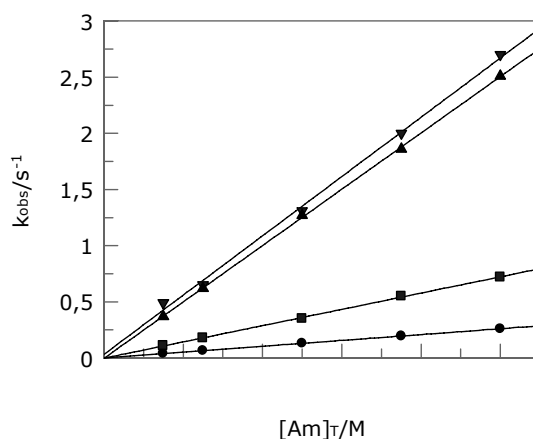


Figura 3.4.1-9: Influencia de la concentración de **dimetilamina** sobre k_{obs} . λ 245 nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]_T=0,1$ M, ● $pH_m=6,11$, ■ $pH_m=6,61$, ▲ $pH_m=7,17$, ▼ $pH_m=7,28$.

De acuerdo con la ecuación definida para k_{obs} :

$$k_{obs} = k [RR'NH]^a [H^+]^b$$

y teniendo en cuenta que en cada serie de experiencias la concentración de protones es constante se puede escribir:

$$k_{obs} = k_{2nd} [RR'NH]^a$$

Siendo

$$k_{2nd} = k [H^+]^b$$

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs}}{[RR'NH]^a}$$

Tabla 3.4.1-9: Influencia de la concentración de **dimetilamina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
6,11	6,13	0,015	$0,0393 \pm 0,0005$
	6,12	0,025	$0,065 \pm 0,001$
	6,11	0,050	$0,130 \pm 0,003$
	6,10	0,075	$0,195 \pm 0,005$
	6,10	0,100	$0,26 \pm 0,01$
6,61	6,61	0,015	$0,110 \pm 0,002$
	6,62	0,025	$0,178 \pm 0,004$
	6,61	0,050	$0,350 \pm 0,006$
	6,61	0,075	$0,55 \pm 0,01$
	6,61	0,100	$0,72 \pm 0,01$
7,17	7,18	0,015	$0,37 \pm 0,02$
	7,18	0,025	$0,62 \pm 0,01$
	7,17	0,050	$1,27 \pm 0,02$
	7,17	0,075	$1,86 \pm 0,04$
	7,17	0,100	$2,51 \pm 0,16$
7,28	7,26	0,015	$0,49 \pm 0,02$
	7,28	0,025	$0,65 \pm 0,01$
	7,28	0,050	$1,31 \pm 0,02$
	7,28	0,075	$2,0 \pm 0,1$
	7,28	0,100	$2,7 \pm 0,1$

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos de k_{obs} vs. $[\text{Am}]_T$, ha permitido calcular a partir de la pendiente de este ajuste el valor de la constante de velocidad de orden dos ($k_{2\text{nd}}$).

Tabla 3.4.1-10: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **dimetilamina** en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a distintos valores de pH.

	pH_m=6,11	pH_m=6,61	pH_m=7,17	pH_m=7,28
O.O	$(2 \pm 1) \times 10^{-4}$	$(-2 \pm 7) \times 10^{-3}$	$(-0,3 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(3 \pm 4) \times 10^{-2}$
Pdte.	$2,598 \pm 0,001$	$7,2 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,2$	$26,4 \pm 0,7$
r	0,9999	0,9996	0,9999	0,9988
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	$2,598 \pm 0,001$	$7,2 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,2$	$26,4 \pm 0,7$

Los datos de la Tabla 3.4.1-9 han permitido comprobar que la constante de velocidad k_{obs} para una misma concentración de dimetilamina aumenta al aumentar el pH del medio; los resultados de la Tabla 3.4.1-10 muestran que la constante de velocidad de orden dos, $k_{2\text{nd}}$, aumenta al aumentar el pH. A partir de estos resultados y teniendo en cuenta el tratamiento que se realizará más adelante al establecer el mecanismo para estas reacciones se calculará una constante de velocidad independiente del pH.

En los subapartados siguientes se muestran los resultados obtenidos para estudios totalmente similares realizados con los otros compuestos nitrogenados que presentan un grupo amino secundario. La única diferencia en cada caso ha sido la disolución reguladora utilizada y el intervalo de pH estudiado.

Morfolina

La morfolina es un producto químico con muchas aplicaciones. Se emplea principalmente en la fabricación de aceleradores del caucho, como inhibidor de la corrosión en calderas, y en la síntesis de fármacos. En la fruticultura como aditivo para la fabricación de algunos tipos de cera que se utilizan como abrillantadores. También se emplea como disolvente de materiales orgánicos muy diversos, incluyendo resinas, tintes y ceras.

Esta amina secundaria heterocíclica fuertemente alcalina es un líquido incoloro, higroscópico, volátil, inflamable, de aspecto oleoso y con un característico olor a amoníaco, completamente miscible en agua y en gran variedad de materiales orgánicos. Es una base débil, que se descompone al calentarla produciendo humos tóxicos de óxidos de nitrógeno. Reacciona con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio.

Para realizar este estudio se parte de la morfolina comercial. La morfolina es una base débil que en disolución presenta un valor de pH por encima del pK_a de la amina y con el fin de obtener disoluciones que tuvieran un pH entorno al valor del $pK_a=8,55$, se ha adicionado el volumen necesario de una disolución valorada de $HClO_4$, consiguiendo de este modo bajar el pH de la disolución.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $H_3BO_3/H_2BO_3^-$ ($pK_a=9,26$), manteniendo una concentración total de 0,2 M, lo que ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 8 y 8,9.

Se han realizado tres series de experiencias a pH aproximados de: 8,06, 8,60 y 8,85, modificando en cada una de estas series la concentración de morfolina entre 0,005 y 0,030 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-11.

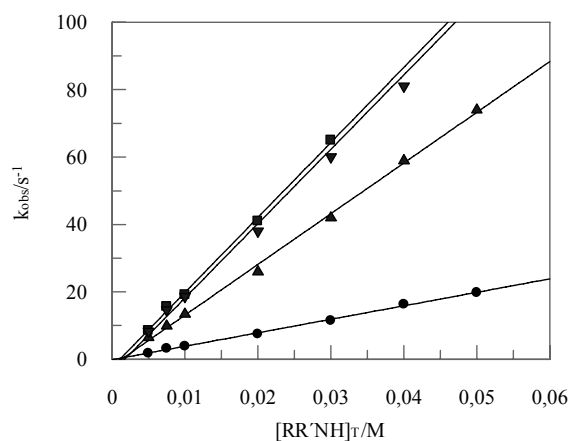


Figura 3.4.1-10: Influencia de la concentración de **morfolina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[H_3BO_3/H_2BO_3^-]_T=0,2$ M, ● pH_m=8,06, ▲ pH_m=8,60, ▼ pH_m=8,68, ■ pH_m=8,85.

Tabla 3.4.1-11: Influencia de la concentración de **morfolina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,2$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
8,06	8,06	0,0050	$1,8 \pm 0,1$
	8,05	0,0075	$3,2 \pm 0,1$
	8,07	0,010	$3,9 \pm 0,2$
	8,07	0,020	$7,5 \pm 0,3$
	8,07	0,030	$11,5 \pm 0,2$
	8,07	0,040	$16,3 \pm 0,5$
	8,05	0,050	$19,8 \pm 0,5$
8,60	8,59	0,0050	$6,5 \pm 0,3$
	8,58	0,0075	$9,9 \pm 0,3$
	8,60	0,010	$13,4 \pm 0,5$
	8,59	0,020	26 ± 1
	8,61	0,030	42 ± 1
	8,61	0,040	59 ± 1
	8,62	0,050	74 ± 2
8,68	8,67	0,0050	$8,3 \pm 0,4$
	8,66	0,0075	$14,6 \pm 0,3$
	8,68	0,010	$18,6 \pm 0,7$
	8,69	0,020	38 ± 1
	8,72	0,030	60 ± 2
	8,74	0,040	81 ± 3
8,85	8,83	0,0050	$8,5 \pm 0,3$
	8,83	0,0075	$15,6 \pm 0,4$
	8,84	0,010	$19,1 \pm 0,3$
	8,87	0,020	41 ± 1
	8,87	0,030	65 ± 2

Tabla 3.4.1-12: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **morfolina** en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ a distintos valores de pH.

	$\text{pH}_m=8,06$	$\text{pH}_m=8,60$	$\text{pH}_m=8,68$	$\text{pH}_m=8,85$
O.O	$-1,4 \pm 0,2$	$-1,9 \pm 0,8$	-4 ± 2	-2 ± 1
Pdte.	400 ± 8	1505 ± 30	2206 ± 73	2226 ± 55
r	0,9990	0,9990	0,9973	0,9991
$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	400 ± 8	1505 ± 30	2206 ± 73	2226 ± 55

Piperazina

La piperazina o hexahidropiperazina, es una sustancia cristalina de color blanco o transparente. Es muy higroscópica y alcalina. La piperazina (como hexahidrato o sus sales como adipato, fosfato, citrato) se emplea principalmente en la fabricación de fármacos antiparasitarios intestinales tanto en veterinaria como en medicina humana. Entre otras aplicaciones puede destacarse su uso como acelerador en la industria del caucho, en antioxidantes, inhibidores de corrosión, para aumentar la tensión superficial, fibras, resinas, insecticidas, pigmentos textiles y en química analítica.

Para realizar este estudio se ha utilizado la piperazina comercial hidrociorada y para preparar la disolución se ha añadido NaOH, para obtener una disolución de este compuesto a un valor de pH próximo al $\text{pK}_{a1}=9,71$.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ($\text{pK}_a=9,26$), manteniendo una concentración total de 0,1 M, lo que ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 8,9 y 9,7, modificando la concentración de NaOH en la disolución de piperazina y en la disolución de tampón externo.

Se han realizado dos series de experiencias a pH aproximados de: 8,98 y 9,65, modificando en cada una de estas series la concentración de piperazina entre 0,0050 y 0,030 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-13.

Tabla 3.4.1-13: Influencia de la concentración de **piperazina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,1$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
8,98	9,07	0,0050	27 ± 1
	8,97	0,0075	42 ± 1
	8,98	0,010	62 ± 1
	8,95	0,020	112 ± 4
	9,02	0,030	174 ± 4
9,65	9,63	0,0050	84 ± 3
	9,66	0,0075	138 ± 5
	9,67	0,010	169 ± 2
	9,63	0,020	355 ± 10

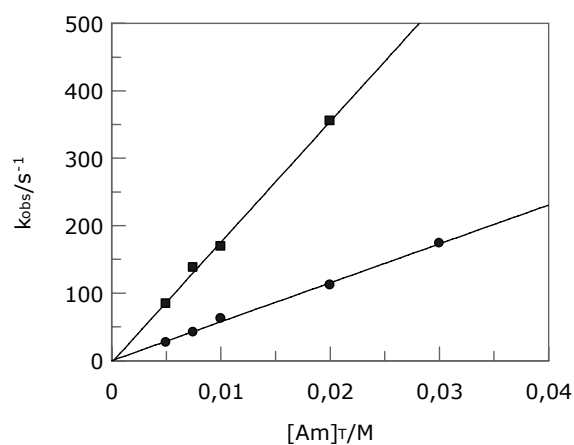


Figura 3.4.1-11: Influencia de la concentración de **piperazina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-]_{\text{T}}=0,1$ M.
 ● $\text{pH}_\text{m}=8,98$, ■ $\text{pH}_\text{m}=9,65$.

Tabla 3.4.1-14: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **piperazina** en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-$ a distintos valores de pH.

	pH_m=8,98	pH_m=9,65
O.O	-0 ± 3	-3 ± 7
Pdte.	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^3$	$(17,9 \pm 0,6) \times 10^3$
r	0,9988	0,9988
k_{2nd}/M⁻¹s⁻¹	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^3$	$(17,9 \pm 0,6) \times 10^3$

Piperidina

La piperidina es un alcaloide que pertenece al grupo de la piridina. Los alcaloides son compuestos naturales, procedentes de plantas con carácter básico y que contienen al menos un nitrógeno en el anillo heterocíclico. Presenta las propiedades generales de los alcaloides: tóxicos, con actividad fisiológica incluso a dosis muy bajas, precipitan con ciertos reactivos, son sensibles al calor y a la luz, estables en ácidos orgánicos y en la naturaleza se encuentran en forma de sales aunque también como bases libres. Las sales cristalizadas se conservan bastante bien y constituyen habitualmente la forma comercial de estas moléculas.

Para realizar este estudio se parte de la piperidina comercial. Se ha preparado una disolución del perclorato de piperidina añadiendo una cantidad de HClO_4 a la piperidina comercial hasta obtener un pH en la disolución próximo a 4,76.

Se ha utilizado como disolución reguladora externa una disolución de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_a=6,8$), manteniendo una concentración total de 0,1 M, lo que ha permitido realizar el estudio de la reacción a valores de pH comprendidos entre 5,9 y 7,2.

Se han realizado tres series de experiencias a pH aproximados de: 5,97, 6,55 y 7,16, modificando en cada una de estas series la concentración de piperidina entre 0,015 y 0,10 M. En todos los casos los ajustes cinéticos a una ecuación de orden uno han sido buenos y las k_{obs} obtenidas se resumen en la Tabla 3.4.1-15.

Tabla 3.4.1-15: Influencia de la concentración de **piperidina** sobre k_{obs} .
 $\lambda=245$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M.

pH_m	pH	$[\text{Am}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
5,97	5,96	0,015	$0,162 \pm 0,003$
	5,98	0,025	$0,255 \pm 0,005$
	5,98	0,050	$0,50 \pm 0,01$
	5,96	0,075	$0,07 \pm 0,01$
	5,97	0,10	$0,97 \pm 0,02$
6,55	6,55	0,015	$0,55 \pm 0,01$
	6,54	0,025	$0,83 \pm 0,01$
	6,56	0,050	$1,57 \pm 0,05$
	6,56	0,0750	$2,37 \pm 0,01$
	6,55	0,10	$3,11 \pm 0,01$
7,16	7,15	0,015	$1,63 \pm 0,02$
	7,16	0,025	$2,8 \pm 0,1$
	7,16	0,050	$5,4 \pm 0,2$
	7,16	0,075	$8,4 \pm 0,2$
	7,18	0,10	$11,3 \pm 0,2$

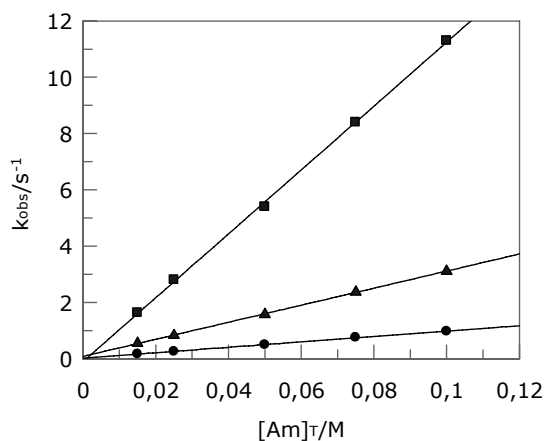


Figura 3.4.1-12: Influencia de la concentración de **piperidina** sobre k_{obs} . $\lambda=245$ nm $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-4}$ M, $[H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}]_T=0,1$ M. ● $pH_m=5,97$, ▲ $pH_m=6,55$, ■ $pH_m=7,16$.

Tabla 3.4.1-16: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con **piperidina** en presencia de una disolución tampón de $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ a distintos valores de pH.

	$pH_m=5,97$	$pH_m=6,55$	$pH_m=7,16$
O.O	$0,019 \pm 0,007$	$0,08 \pm 0,02$	$-0,1 \pm 0,1$
Pdte.	$9,6 \pm 80,1$	$30,3 \pm 0,3$	113 ± 1
r	0,9998	0,9999	0,9997
$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$9,6 \pm 80,1$	$30,3 \pm 0,3$	113 ± 1

Mecanismo y discusión

Para proponer un posible mecanismo de reacción es necesario conocer el comportamiento de cada uno de los reactivos en disolución con el fin de conocer qué especies van a estar presentes en el medio cuando se mezclen ambos reactivos; en este sentido ha sido necesario tener en cuenta los procesos ácido-base, y en el caso de la NCNMPT la posible reacción de hidrólisis.

N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida en disolución

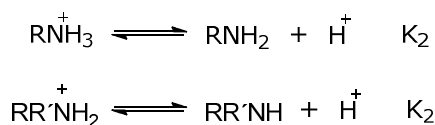
No se ha encontrado información sobre reacciones de cloración de aminas con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida (NCNMPT); sin embargo, hay estudios sobre reacciones de cloración de aminas utilizando como agentes clorantes la cloramina-T (CAT) y la cloramina-B (CAB). La NCNMPT presenta una estructura muy similar a la CAT, lo que hace suponer que el mecanismo de reacción para las reacciones de cloración con ambos reactivos deben ser muy similares.

Cuando tenemos disoluciones acuosas de NCNMPT, pueden tener lugar dos procesos diferentes que podrían condicionar su reactividad. Por una parte, este tipo de compuestos pueden sufrir procesos de hidrólisis que originarían en el medio la presencia de HOCl o ClO⁻. Por otra parte, la NCNMPT puede sufrir un proceso de protonación, y aunque el pK_a de este proceso no está disponible en la bibliografía podemos suponer en concordancia con otros resultados que debe ser muy pequeño, en todo caso menor de 3; por esta razón en las condiciones de pH en las que se han realizado las experiencias, la especie sin protonar va a ser la especie mayoritaria que esté presente en el medio.

Dado que la adición del clorante a la mezcla de reacción se realiza disuelto en acetonitrilo, tenemos garantizado que en el momento de la mezcla no se encuentra hidrolizado y que el proceso de hidrólisis, en principio más lento que el de cloración, no debe interferir apreciablemente en la reacción de la NCNMPT con los compuestos nitrogenados del tipo RNH₂ y RR'NH que se han estudiado.

RNH₂ y RR'NH en disolución acuosa

Se han estudiado ocho compuestos nitrogenados, cuatro del tipo RNH₂ (glicina etil ester, glicilglicina, glicina y metilamina) y cuatro del tipo RR'NH (dimetilamina, morfolina, piperazina y piperidina). Todos ellos en disolución acuosa presentan un equilibrio de ionización que se podría representar de forma general por las siguientes ecuaciones:



Se han encontrado diferentes valores bibliográficos referidos a la constante de ionización de estos compuestos, algunos de ellos se encuentran en las Tablas 3.4.1-17 y 3.4.1-18.

Tabla 3.4.1-17: Constantes de ionización de los compuestos RNH₂ en agua, T=25 °C, I=0,5 M.

Glicina Etil Ester		Glicilglicina		Glicina		Metilamina	
pK _a	Ref.	pK _a	Ref.	pK _a	Ref.	pK _a	Ref.
7,69	Martell ²⁷⁴	8,07	Martell ²⁷⁴	9,54	Martell ²⁷⁴	10,72	Martell ²⁷⁴
7,75	Hall ²⁰⁶	8,73	Bunting ²⁷⁹	10,16	Bunting ²⁷⁹	10,64	Koob ²⁷⁵
7,90	Ritchie ²²²	8,10	Richard ²⁷⁶	9,68	Heo ²⁸⁰	10,64	Leis ²⁷⁷
7,75	Dixon ²⁷⁸	8,25	Heo ²⁸⁰	9,78	García-Río ¹⁸⁷	11,27	Bunting ²⁷⁹
		8,25	García-Río ¹⁸⁷	9,63	Dixon ²⁷⁸	10,79	Heo ²⁸⁰
		8,25	Dixon ²⁷⁸			10,62	Hall ²⁰⁶

²⁷⁴ A. E. Martell, R. M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1²⁷⁵ R. P. Koob, J. Am. Chem. Soc., 5775, 1951.²⁷⁶ J. P. Richard, M. M. Toteva, J. Crueiras, J. Am. Chem. Soc., 122, 1664 (2000).²⁷⁷ A. Castro, J. R. Leis, M. E. Peña, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II, 1861 (1989).²⁷⁸ J. E. Dixon, T. C. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 3248 (1971)²⁷⁹ J. W. Bunting, J. M. Mason, C. K. M. Heo, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II, 2291 (1994).²⁸⁰ C. K. M. Heo, J. W. Bunting, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II, 2279 (1994).

Tabla 3.4.1-18: Constantes de ionización para los compuestos RR'NH en agua, T=25 °C, I = 0,5 M.

Morfolina		Piperazina		Dimetilamina		Piperidina	
pK _a	Ref.	pK _{a1}	Ref.	pK _a	Ref.	pK _a	Ref.
8,43	Bernd ²⁸¹	9,73	Khalili ²⁸²	10,75	Bernd ²⁸¹	11,07	Bernd ²⁸¹
8,50	Khalili ²⁸²	9,73	Castro ²⁷⁷	10,73	Khalili ²⁸²	11,5	Antelo ²⁸³
8,9	Antelo ²⁸³	9,72	Heo ²⁸⁰	10,80	Castro ²⁷⁷	11,12	Heo ²⁸⁰
8,49	Castro ²⁷⁷	9,73	García-Río ¹⁸⁷	10,78	Heo ²⁸⁰	11,12	Calle ²⁸⁴
8,36	Heo ²⁸⁰	10,20	Calle ²⁸⁴	10,77	García-Río ¹⁸⁷	11,12	García-Río ¹⁸⁷
8,49	García-Río ¹⁸⁷	10,1	Ritchie ²²⁰	10,73	Calle ²⁸⁴	11,4	Ritchie ²²⁰
8,45	Calle ²⁸⁴	9,72	Bunting ²⁸⁰	10,64	Hall ²⁰⁶	11,4	Ritchie ²²³
8,9	Ritchie ²²⁰	9,71	Martell ²⁴⁹	11,08	Bunting ²⁸⁰	11,22	Hall ²⁰⁶
8,5	Ritchie ²²³			10,80	Martell ²⁴⁹	11,42	Bunting ²⁸⁰
8,36	Hall ²⁰⁶					11,12	Martell ²⁴⁹
8,66	Bunting ²⁸⁰						
8,55	Martell ²⁴⁹						

Los valores de pK_a para los diferentes compuestos nitrogenados que se han considerado en este trabajo han sido:

Compuesto nitrogenado		pK _a	Compuesto nitrogenado		pK _a
RNH ₂	Glicina Etil Ester	7,75	RR'NH	Morfolina	8,55
	Glicilglicina	8,25		Piperazina	9,71
	Glicina	9,68		Dimetilamina	10,78
	Metilamina	10,72		Piperidina	11,12

²⁸¹ K. Bernd, R. Mitzner, J. Phys. Chem. B, 101, 2959-2967 (1947).

²⁸² F. Khalili, A. Henini, A. L. L. East, J. Molecular Structure: Theochem, 916, 1-9 (2009).

²⁸³ J. M. Antelo, J. Crugeiras, J. R. Leis, A. Rios, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 2071-2076 (2000).

²⁸⁴ E. Calle, J. Casado, J. I. Cinos, F. J. García Mateos, M. Tostado, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 987-991 (1992).

Teniendo en cuenta estos valores de pK_a , se puede conocer cuál va a ser la distribución de las especies en el medio de reacción a los distintos valores de pH en cada caso. En las siguientes figuras se muestra la distribución de las especies protonada y sin protonar de acuerdo con el equilibrio de ionización de cada una de ellas, fijada una concentración total de compuesto nitrogenado.

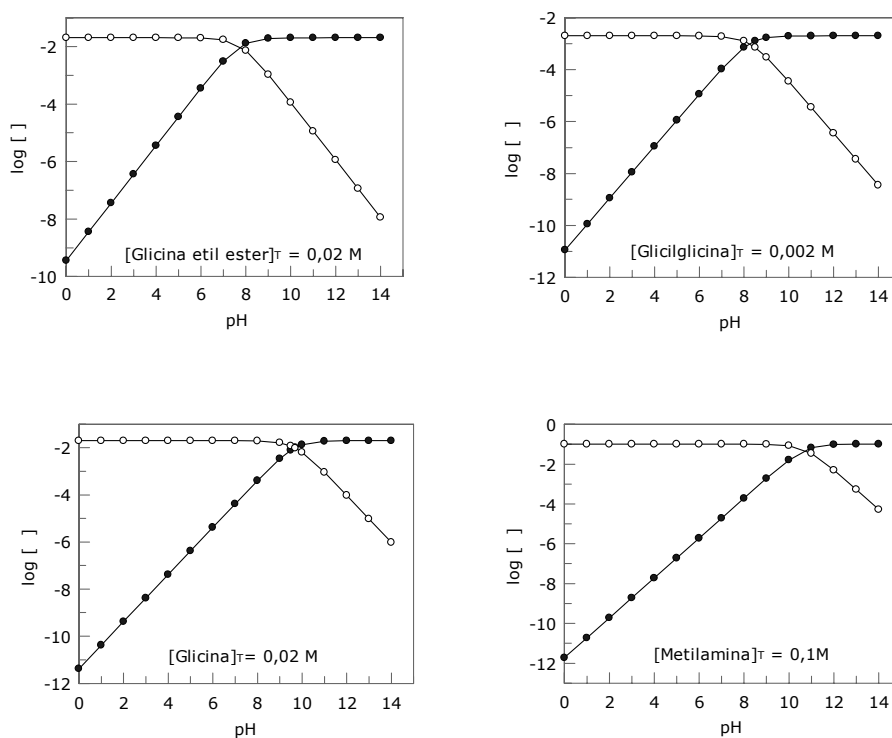


Figura 3.4.1-13: Distribución de las especies RNH_2 y RNH_3^+ . $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

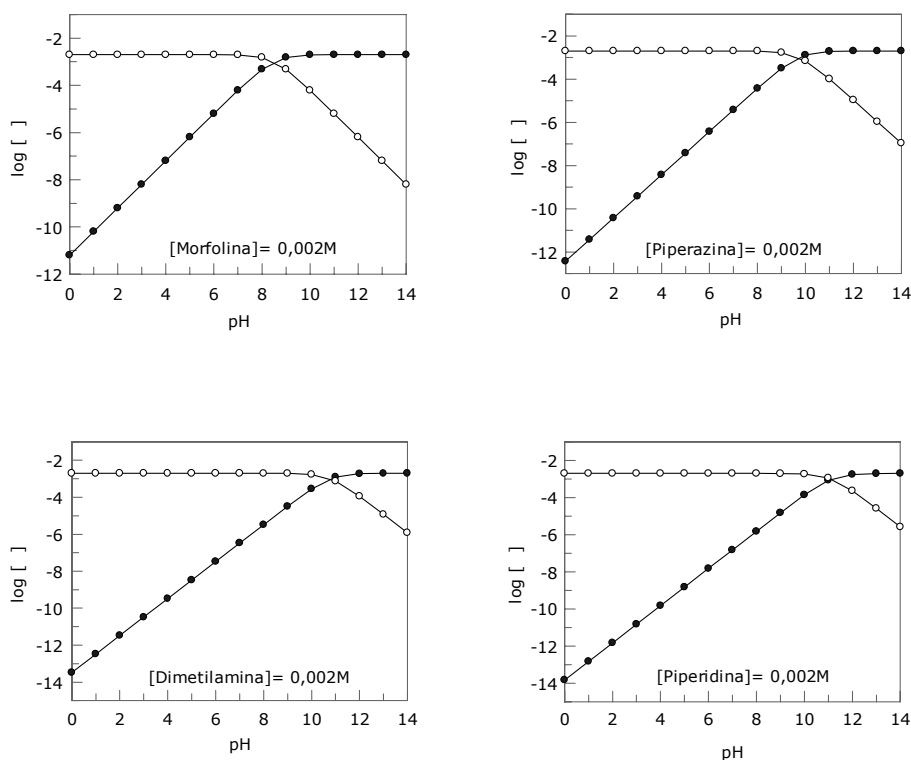
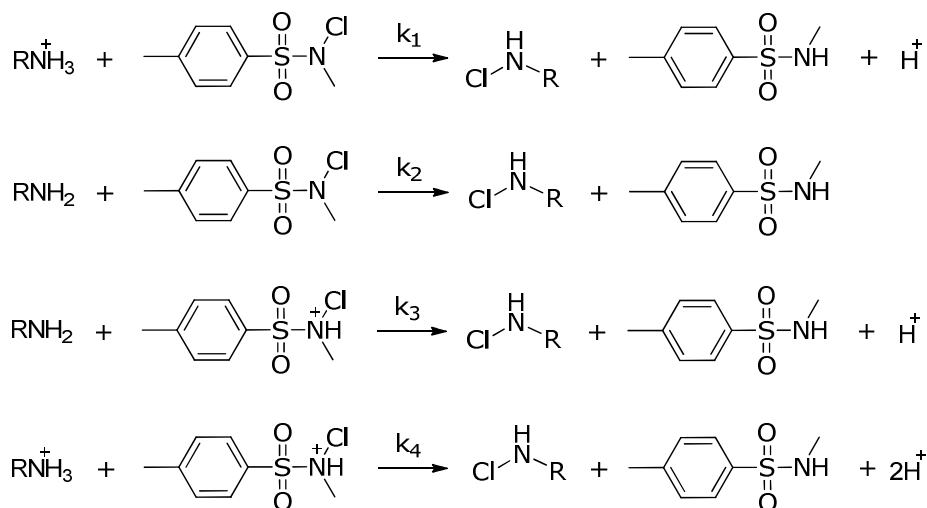


Figura 3.4.1-14: Distribución de las especies $RR'NH$ y $RR'NH_2^+$. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Posibles etapas de reacción

Dado que los ocho compuestos estudiados son similares y se ha encontrado que presentan el mismo comportamiento cinético, se va a plantear detalladamente un mecanismo de reacción para uno de estos compuestos y dicho mecanismo será aplicable a los otros compuestos estudiados.

De forma general se pueden establecer cuatro posibles etapas de reacción, combinación de dos especies clorantes con dos posibles especies de compuesto nitrogenado.



Realizando un tratamiento similar al que se ha realizado para la reacción de bencilamina con NCNMPT, se puede obtener una ecuación de velocidad para cada una de estas etapas y, representando para cada etapa el logaritmo de su constante cinética frente al pH se obtienen las curvas que se muestran en la Figura 3.4.1-15.

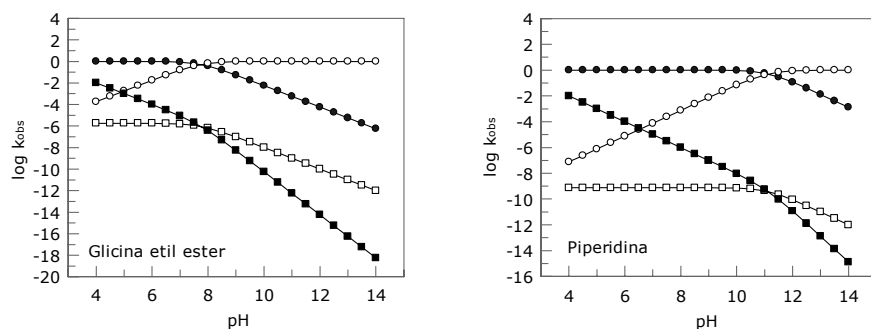


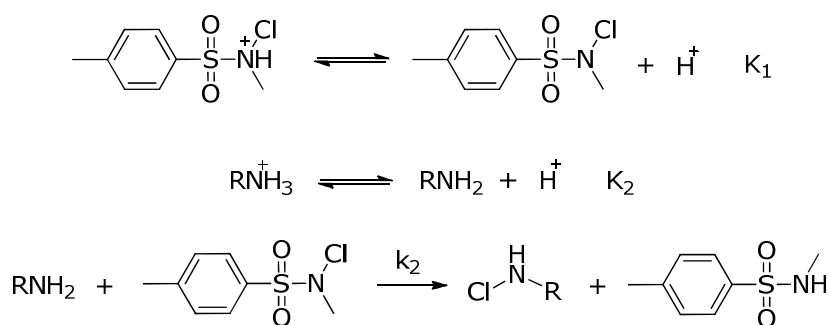
Figura 3.4.1-15: Ejemplo de la variación teórica del $\log k_{\text{obs}}$ frente al pH.
 ● Etapa (I), ○ Etapa (II), □ Etapa (III), ■ Etapa (IV).

Comparando los resultados experimentales obtenidos con las representaciones deducidas a partir de las etapas antes indicadas, puede deducirse que sólo la etapa 2 justificaría los resultados obtenidos, reacción entre la NCNMPT libre y el compuesto RNH_2 , que muestran en todos los casos un aumento de la

constante de velocidad al aumentar el pH cuando trabajamos a valores de pH menores que el pK_a del compuesto a estudiar.

Esto nos indica que las etapas 3 y 4 no van a tener importancia, dado que la concentración de la NCNMPT protonada en las condiciones en las que se han realizado los estudios es muy pequeña y no van a tener incidencia sobre la velocidad de reacción. Y la etapa 1, tampoco va a tener importancia porque conduce a una dependencia de la velocidad frente al pH diferente a la que se produce experimentalmente.

Teniendo en cuenta estas consideraciones el mecanismo de reacción constará de las siguientes etapas:



Dado que los procesos de ionización son muy rápidos, la ecuación de velocidad para la formación del N-cloro-compuesto, deducida de este mecanismo será:

$$v_2 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_2 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{NCNMPT}]$$

Expresando las concentraciones de RNH_2 y NCNMPT en función de las concentraciones totales,

$$[\text{Am}]_T = [\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+]$$

$$[\text{NCNMPT}]_T = [\text{NCNMPT}] + [\text{NCNMPT}^+]$$

$$v_2 = k_2 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{NCNMPT}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Todos los experimentos se han realizado en condiciones de aislamiento, por lo que la concentración de compuesto nitrogenado permanece prácticamente constante, $[Am]_T \cong \text{constante}$, además, las reacciones se han realizado en medios tamponados por lo que en cada experimento $[H^+] \cong \text{constante}$. En estas condiciones, la ecuación de velocidad se puede escribir de la forma:

$$v_2 = k_{obs} \times [NCNMPT]_T$$

en donde

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]}$$

El estudio se ha realizado a valores de $pH > 4$, en estas condiciones $K_1 \gg [H^+]$, lo que nos indica que casi la totalidad de la NCNMPT va a estar como especie sin protonar y la ecuación de la constante k_{obs} se reduce a:

$$k_{obs2} = k_2 \times [Am]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

Por otra parte, la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , se define como:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs2}}{[Am]_T}$$

Obteniéndose para la constante cinética de la etapa determinante, k_2 , la siguiente ecuación:

$$k_2 = k_{2nd} \times \frac{K_2 + [H_3O^+]}{K_2}$$

La ecuación de velocidad deducida a partir del mecanismo de reacción propuesto y las otras ecuaciones simplificadas derivadas de ésta, que se han ido estableciendo, permiten justificar los resultados experimentales ya que:

- justifican los órdenes de reacción con respecto a las concentraciones de compuesto nitrogenado y NCNMPT,
- muestran la importancia del equilibrio de ionización del compuesto nitrogenado ya que este equilibrio condiciona la concentración de las especies presentes en el medio, RNH_3^+ y RNH_2 , concentraciones que varían al variar el pH,
- permiten calcular el valor de la constante de velocidad k_2 deducida a partir del mecanismo propuesto para cada experimento realizado y, la constancia de los valores encontrados será una prueba de que el mecanismo es correcto. Los

valores obtenidos para cada compuesto estudiado se recogen en las siguientes tablas: Tabla 3.4.1-19 a la 3.4.1-26.

- la ecuación para la velocidad de reacción deducida del mecanismo justifica también la influencia del pH sobre la velocidad de reacción. Para todos los compuestos nitrogenados estudiados, la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , aumenta al aumentar el pH cuando la reacción tiene lugar a valores de $pH < pK_a$.

Tabla 3.4.1-19: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **glicina etil ester** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/M^{-1}s^{-1}$
7,10	0,0050	$0,0151 \pm 0,0002$	$3,0200 \pm 0,0002$	17,8
7,09	0,0075	$0,024 \pm 0,001$	$3,200 \pm 0,001$	18,9
7,07	0,010	$0,028 \pm 0,001$	$2,800 \pm 0,001$	16,5
7,06	0,020	$0,043 \pm 0,001$	$2,150 \pm 0,001$	12,7
7,03	0,030	$0,064 \pm 0,002$	$2,133 \pm 0,002$	12,6
7,02	0,040	$0,085 \pm 0,002$	$2,125 \pm 0,002$	13,5
7,86	0,0075	$0,049 \pm 0,002$	$6,5333 \pm 0,002$	11,5
7,88	0,010	$0,065 \pm 0,002$	$6,5000 \pm 0,002$	11,4
7,87	0,020	$0,115 \pm 0,003$	$5,7500 \pm 0,003$	10,1
7,86	0,030	$0,181 \pm 0,005$	$6,0333 \pm 0,005$	10,6
7,87	0,040	$0,25 \pm 0,01$	$6,2500 \pm 0,01$	11,0
8,20	0,0050	$0,046 \pm 0,001$	$9,200 \pm 0,001$	12,7
8,19	0,0075	$0,075 \pm 0,002$	$10,000 \pm 0,002$	13,8
8,19	0,010	$0,105 \pm 0,003$	$10,500 \pm 0,003$	14,5
8,17	0,020	$0,194 \pm 0,006$	$9,700 \pm 0,006$	13,4
8,16	0,030	$0,31 \pm 0,01$	$10,33 \pm 0,01$	14,3
8,16	0,040	$0,40 \pm 0,01$	$10,00 \pm 0,01$	13,8
8,12	0,050	$0,46 \pm 0,01$	$9,20 \pm 0,01$	12,7
$\overline{k_2} \pm s = (13 \pm 2) M^{-1} s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-20: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **glicilglicina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/M^{-1}s^{-1}$
7,79	0,0025	$0,0141 \pm 0,0003$	$5,6400 \pm 0,0003$	22,3
7,79	0,0050	$0,026 \pm 0,002$	$5,120 \pm 0,002$	20,2
7,78	0,0750	$0,035 \pm 0,001$	$4,720 \pm 0,001$	18,6
7,77	0,010	$0,0457 \pm 0,0005$	$4,5700 \pm 0,0005$	18,1
8,24	0,0025	$0,0199 \pm 0,0007$	$7,9600 \pm 0,0007$	16,3
8,24	0,0050	$0,039 \pm 0,001$	$7,780 \pm 0,001$	15,9
8,23	0,0750	$0,057 \pm 0,002$	$7,6000 \pm 0,002$	15,6
8,21	0,010	$0,074 \pm 0,001$	$7,400 \pm 0,001$	15,1
8,52	0,0025	$0,027 \pm 0,001$	$10,800 \pm 0,001$	16,5
8,54	0,0050	$0,052 \pm 0,002$	$10,400 \pm 0,002$	15,9
8,53	0,0750	$0,075 \pm 0,003$	$10,000 \pm 0,003$	15,2
8,54	0,010	$0,105 \pm 0,001$	$10,500 \pm 0,001$	16,0
$\overline{k_2} \pm s = (17 \pm 2) M^{-1} s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-21: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **glicina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^3 M^{-1}s^{-1}$
9,16	0,0050	$1,34 \pm 0,03$	$268,00 \pm 0,03$	1,15
9,17	0,0075	$2,21 \pm 0,02$	$294,67 \pm 0,02$	1,27
9,17	0,010	$2,9 \pm 0,4$	$290,0 \pm 0,4$	1,25
9,17	0,020	$6,1 \pm 0,1$	$305,0 \pm 0,1$	1,31
9,16	0,030	$9,3 \pm 0,2$	$310,0 \pm 0,2$	1,34
9,17	0,040	$11,8 \pm 0,4$	$295,0 \pm 0,4$	1,27
9,36	0,0050	$1,9 \pm 0,1$	$380,0 \pm 0,1$	1,14
9,37	0,0075	$3,3 \pm 0,1$	$440,0 \pm 0,1$	1,32
9,37	0,010	$4,5 \pm 0,1$	$450,0 \pm 0,1$	1,35
9,39	0,020	$9,3 \pm 0,3$	$465,0 \pm 0,1$	1,39
9,39	0,030	$14,7 \pm 0,4$	$490,0 \pm 0,1$	1,47
9,39	0,040	19 ± 1	$475,0 \pm 0,1$	1,42
9,65	0,0050	$5,2 \pm 0,1$	$1040,0 \pm 0,1$	2,08
9,68	0,0075	$5,8 \pm 0,2$	$773,3 \pm 0,2$	1,55
9,67	0,010	$8,0 \pm 0,3$	$800,0 \pm 0,3$	1,60
9,69	0,020	$14,9 \pm 0,2$	$745,0 \pm 0,2$	1,49
9,70	0,030	25 ± 1	833 ± 1	1,67
9,71	0,040	35 ± 1	875 ± 1	1,75
$\overline{k_2} \pm s = (1,4 \pm 0,2) \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-22: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **metilamina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^4 M^{-1}s^{-1}$
5,93	0,025	$0,035 \pm 0,001$	$1,400 \pm 0,001$	9,0
5,95	0,050	$0,042 \pm 0,001$	$0,840 \pm 0,001$	5,4
5,90	0,075	$0,057 \pm 0,001$	$0,760 \pm 0,001$	4,9
5,92	0,10	$0,085 \pm 0,002$	$0,850 \pm 0,002$	5,5
5,90	0,20	$0,164 \pm 0,003$	$0,820 \pm 0,003$	5,3
5,88	0,30	$0,23 \pm 0,01$	$0,77 \pm 0,01$	4,9
6,51	0,025	$0,06 \pm 0,02$	$2,4000 \pm 0,02$	3,9
6,53	0,050	$0,115 \pm 0,004$	$2,3000 \pm 0,004$	3,7
6,52	0,075	$0,18 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	3,9
6,52	0,10	$0,247 \pm 0,005$	$2,470 \pm 0,005$	4,0
6,50	0,20	$0,49 \pm 0,01$	$2,45 \pm 0,01$	4,0
6,49	0,30	$0,77 \pm 0,01$	$2,57 \pm 0,01$	4,2
7,04	0,025	$0,23 \pm 0,01$	$9,20 \pm 0,01$	4,5
7,04	0,050	$0,46 \pm 0,01$	$9,20 \pm 0,01$	4,5
7,05	0,075	$0,68 \pm 0,01$	$9,07 \pm 0,01$	4,4
7,04	0,10	$0,96 \pm 0,01$	$9,60 \pm 0,01$	4,7
7,02	0,20	$1,91 \pm 0,04$	$9,55 \pm 0,04$	4,7
6,97	0,30	$2,77 \pm 0,05$	$9,23 \pm 0,05$	4,5
$\overline{k_2} \pm s = (5 \pm 1) \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-23: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **dimetilamina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^4 M^{-1}s^{-1}$
6,13	0,015	$0,0393 \pm 0,0005$	$2,6200 \pm 0,0005$	12,2
6,12	0,025	$0,065 \pm 0,001$	$2,600 \pm 0,001$	12,2
6,11	0,050	$0,130 \pm 0,003$	$2,600 \pm 0,003$	12,2
6,10	0,075	$0,195 \pm 0,005$	$2,600 \pm 0,005$	12,2
6,10	0,100	$0,26 \pm 0,01$	$2,60 \pm 0,01$	12,2
6,61	0,015	$0,110 \pm 0,002$	$7,333 \pm 0,002$	10,8
6,62	0,025	$0,178 \pm 0,004$	$7,120 \pm 0,002$	10,5
6,61	0,050	$0,350 \pm 0,006$	$7,000 \pm 0,002$	10,3
6,61	0,075	$0,55 \pm 0,01$	$7,33 \pm 0,01$	10,8
6,61	0,100	$0,72 \pm 0,01$	$7,20 \pm 0,01$	10,6
7,18	0,015	$0,37 \pm 0,02$	$24,67 \pm 0,01$	10,0
7,18	0,025	$0,62 \pm 0,01$	$24,80 \pm 0,01$	10,1
7,17	0,050	$1,27 \pm 0,02$	$25,40 \pm 0,01$	10,3
7,17	0,075	$1,86 \pm 0,04$	$24,80 \pm 0,01$	10,1
7,17	0,100	$2,51 \pm 0,16$	$25,10 \pm 0,01$	10,2
7,26	0,015	$0,49 \pm 0,02$	$32,67 \pm 0,01$	10,3
7,28	0,025	$0,65 \pm 0,01$	$26,00 \pm 0,01$	8,2
7,28	0,050	$1,31 \pm 0,02$	$26,20 \pm 0,01$	8,3
7,28	0,075	$2,0 \pm 0,1$	$26,67 \pm 0,01$	8,4
7,28	0,100	$2,7 \pm 0,1$	$27,00 \pm 0,01$	8,5
$\overline{k_2} \pm s = (10 \pm 1) \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-24: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **morfolina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^3 M^{-1}s^{-1}$
8,06	0,0050	$1,8 \pm 0,1$	$360,0 \pm 0,1$	1,47
8,05	0,0075	$3,2 \pm 0,1$	$426,7 \pm 0,1$	1,74
8,07	0,010	$3,9 \pm 0,2$	$390,0 \pm 0,1$	1,59
8,07	0,020	$7,5 \pm 0,3$	$375,0 \pm 0,1$	1,53
8,07	0,030	$11,5 \pm 0,2$	$383,3 \pm 0,1$	1,57
8,07	0,040	$16,3 \pm 0,5$	$407,5 \pm 0,1$	1,67
8,05	0,050	$19,8 \pm 0,5$	$396,0 \pm 0,1$	1,62
8,59	0,0050	$6,5 \pm 0,3$	$1300,0 \pm 0,3$	2,46
8,58	0,0075	$9,9 \pm 0,3$	$1320,0 \pm 0,3$	2,50
8,60	0,010	$13,4 \pm 0,5$	$1340,0 \pm 0,3$	2,53
8,59	0,020	26 ± 1	1300 ± 1	2,46
8,61	0,030	42 ± 1	1400 ± 1	2,65
8,61	0,040	59 ± 1	1475 ± 1	2,79
8,62	0,050	74 ± 2	1480 ± 2	2,80
8,67	0,0050	$8,3 \pm 0,4$	$1660,0 \pm 0,4$	2,92
8,66	0,0075	$14,6 \pm 0,3$	$1946,7 \pm 0,3$	3,46
8,68	0,010	$18,6 \pm 0,7$	$1860,0 \pm 0,7$	3,24
8,69	0,020	38 ± 1	1900 ± 1	3,28
8,72	0,030	60 ± 2	2000 ± 2	3,35
8,74	0,040	81 ± 3	2025 ± 3	3,33
8,83	0,0050	$8,5 \pm 0,3$	$1700,0 \pm 0,3$	2,55
8,83	0,0075	$15,6 \pm 0,4$	$2080,0 \pm 0,4$	3,12
8,84	0,010	$19,1 \pm 0,3$	$1910,0 \pm 0,3$	2,87
8,87	0,020	41 ± 1	2050 ± 1	3,08
8,87	0,030	65 ± 2	2167 ± 2	3,25
$\overline{k_2} \pm s = (2,4 \pm 0,7) \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-25: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **piperazina** con NCNMPT.

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^3 M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^4 M^{-1}s^{-1}$
9,07	0,0050	27 ± 1	$5,4 \pm 0,2$	3,440
8,97	0,0075	42 ± 1	$5,6 \pm 0,1$	3,567
8,98	0,010	62 ± 1	$6,2 \pm 0,1$	3,949
8,95	0,020	112 ± 4	$5,6 \pm 0,2$	3,567
9,02	0,030	174 ± 4	$5,8 \pm 0,1$	3,695
9,63	0,0050	84 ± 3	$16,8 \pm 0,6$	3,609
9,66	0,0075	138 ± 5	$18,4 \pm 0,7$	3,953
9,67	0,010	169 ± 2	$16,9 \pm 0,2$	3,630
9,63	0,020	355 ± 10	18 ± 1	3,813
$\overline{k_2} \pm s = (3,65 \pm 0,07) \times 10^4 M^{-1}s^{-1}$				

Tabla 3.4.1-26: Valores calculados de la constante de velocidad k_2 , en cada uno de los experimentos, para la reacción de cloración de la **piperidina** con NCNMPT

pH	[Am] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	$k_2/10^6 M^{-1}s^{-1}$
5,96	0,015	$0,162 \pm 0,003$	$10,800 \pm 0,003$	1,52
5,98	0,025	$0,255 \pm 0,005$	$10,200 \pm 0,005$	1,44
5,98	0,050	$0,50 \pm 0,01$	$10,00 \pm 0,01$	1,41
5,96	0,075	$0,07 \pm 0,01$	$10,00 \pm 0,01$	1,41
5,97	0,10	$0,97 \pm 0,02$	$9,70 \pm 0,02$	1,37
6,55	0,015	$0,55 \pm 0,01$	$36,67 \pm 0,01$	1,36
6,54	0,025	$0,83 \pm 0,01$	$33,20 \pm 0,01$	1,23
6,56	0,050	$1,57 \pm 0,05$	$31,40 \pm 0,05$	1,17
6,56	0,0750	$2,37 \pm 0,01$	$31,60 \pm 0,01$	1,17
6,55	0,10	$3,11 \pm 0,01$	$31,10 \pm 0,01$	1,15
7,15	0,015	$1,63 \pm 0,02$	$108,67 \pm 0,02$	0,99
7,16	0,025	$2,8 \pm 0,1$	$112,0 \pm 0,1$	1,02
7,16	0,050	$5,4 \pm 0,2$	$108,0 \pm 0,2$	0,98
7,16	0,075	$8,4 \pm 0,2$	$112,0 \pm 0,2$	1,02
7,18	0,10	$11,3 \pm 0,2$	$113,0 \pm 0,2$	1,03
$\overline{k_2} \pm s = (1,2 \pm 0,2) \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$				

En cada una de estas tablas se recogen las constantes de velocidad experimentales (k_{obs}) y las constantes calculadas (k_{2nd} y k_2), se calculan estos valores para cada una de las experiencias realizadas; al final de la tabla se incluye el valor medio de la constante de velocidad k_2 para cada uno de los compuestos nitrogenados. En algunos casos, los valores calculados de k_2 se desvían considerablemente del valor medio, pero, de forma general, se puede indicar que hay una buena concordancia entre todos los valores de k_2 calculados, lo que nos permite confirmar la validez de las ecuaciones del mecanismo propuesto.

El valor medio de k_2 obtenido considerando todos los experimentos, se puede considerar como la constante de velocidad de la reacción, y puede utilizarse

para calcular unos valores de k_{2nd} teóricos a cualquier valor de pH que nos permitan trazar la curva $\log k_{2nd}$ vs. pH.

$$k_{2nd} = k_2 \times \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

Las representaciones de este perfil teórico $\log k_{2nd}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en las Figuras 3.4.1-16 y 3.4.1-17.

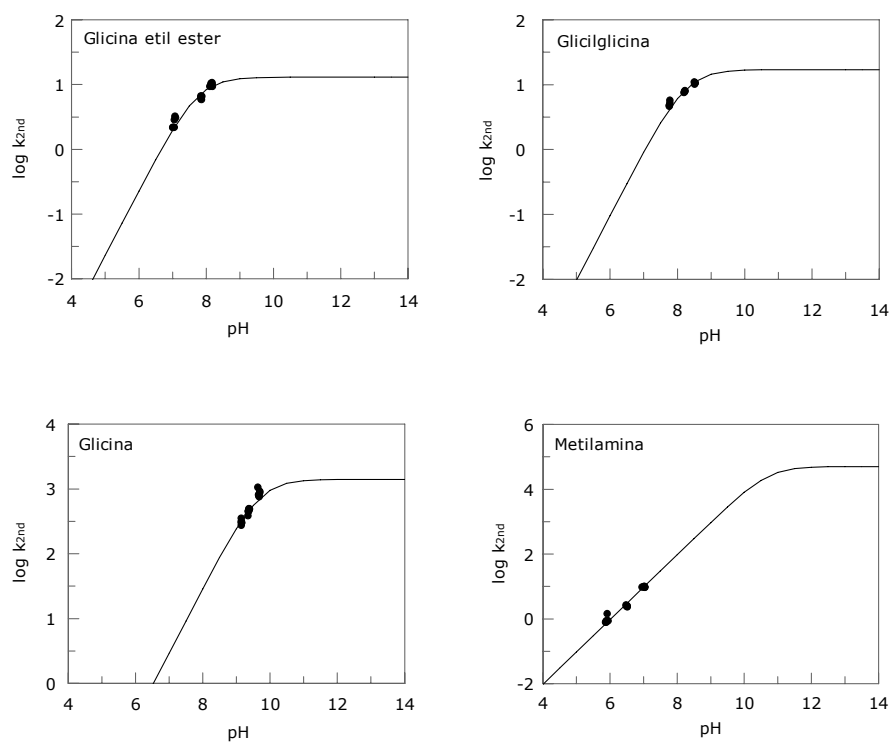


Figura 3.4.1-16: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

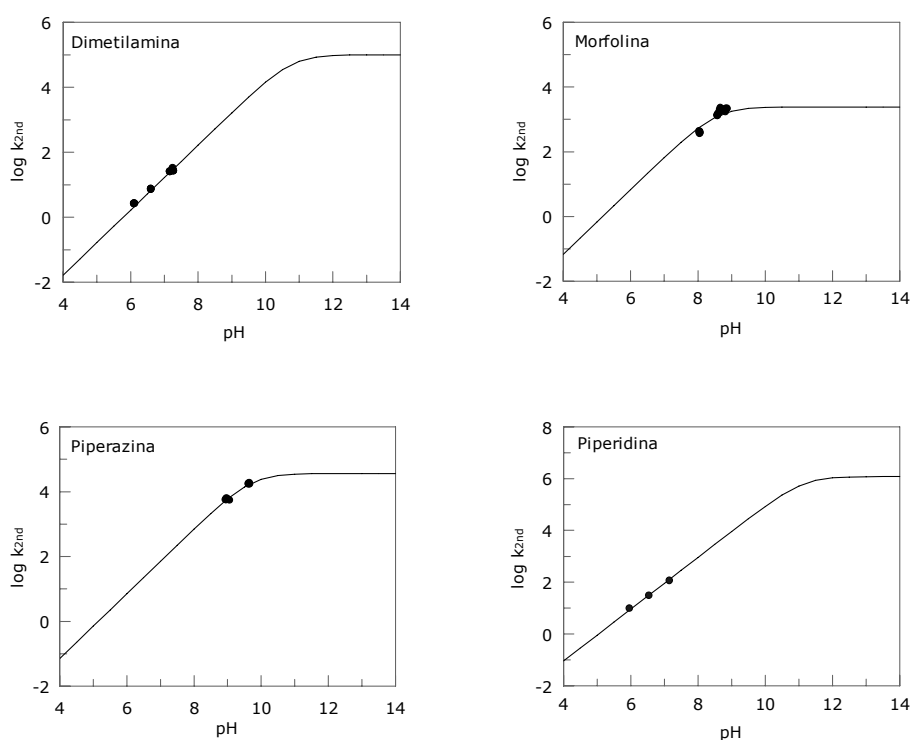


Figura 3.4.1-17: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

Con el fin de hacer más visible el distinto comportamiento cinético de los compuestos estudiados, en las Figura 3.4.1-18 y 3.4.1-19 se muestran las curvas teóricas superpuestas de los compuestos RNH_2 y $RR'NH$, incluyendo la 2,2,2-trifluoroetilamina y la bencilamina estudiada en capítulos anteriores.

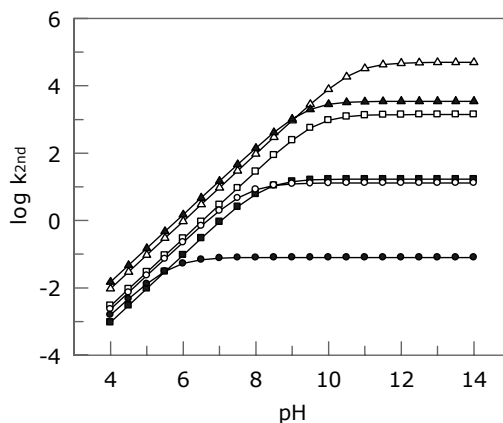


Figura 3.4.1-18: Curvas teóricas de los compuestos RNH_2 .

● 2,2,2-trifluoroetilamina ($\text{pK}_a=5,70$), ○ glicina etil ester ($\text{pK}_a=7,75$), ■ glicilglicina ($\text{pK}_a=8,25$), □ bencilamina ($\text{pK}_a=9,37$), ▲ glicina ($\text{pK}_a=9,68$), △ metilamina ($\text{pK}_a=10,72$).

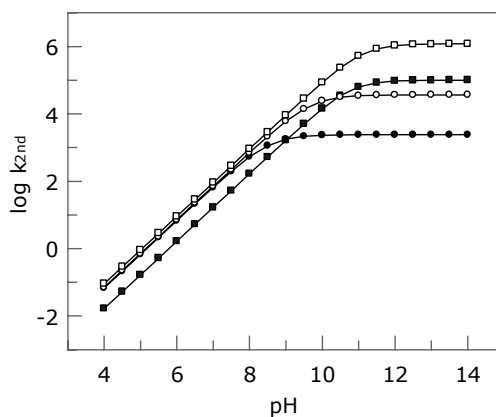


Figura 3.4.1-19: Curvas teóricas de los compuestos $\text{RR}'\text{NH}$.

● morfolina ($\text{pK}_a=8,55$), ○ pipperazina ($\text{pK}_a=9,71$), ■ dimetilamina ($\text{pK}_a=10,78$), □ piperidina ($\text{pK}_a=11,12$).

En la Tabla 3.4.1-27 se recogen los valores de k_2 obtenidos para los ocho compuestos nitrogenados estudiados en este capítulo y se incluyen los valores de las constantes de velocidad obtenidas en la reacción de bencilamina y de 2,2,2 trifluoroetilamina con NCNMPT. Los resultados incluidos en esta tabla muestran un aumento importante en el valor de la constante k_2 a medida que aumenta el pK_a del compuesto nitrogenado, tal como puede observarse en la Figura 3.4.1-20.

Tabla 3.4.1-29: Constantes de velocidad de segundo orden para la reacción de compuestos nitrogenados con NCNMPT.

RNH ₂	pKa	k ₂ /M ⁻¹ s ⁻¹
2,2,2-Trifluoroetilamina	5,70	0,08 ± 0,01
Glicina etil ester	7,75	13 ± 2
Glicilglicina	8,25	17 ± 2
Bencilamina	9,37	(3,6 ± 0,6) × 10 ³
Glicina	9,68	(1,4 ± 0,2) × 10 ³
Metilamina	10,72	(5 ± 1) × 10 ⁴
RR'NH	pKa	k ₂ /M ⁻¹ s ⁻¹
Morfolina	8,55	(2,4 ± 0,7) × 10 ³
Piperazina	9,73	(3,65 ± 0,07) × 10 ⁴
Dimetilamina	10,78	(10 ± 1) × 10 ⁴
Piperidina	11,12	(1,2 ± 0,2) × 10 ⁶

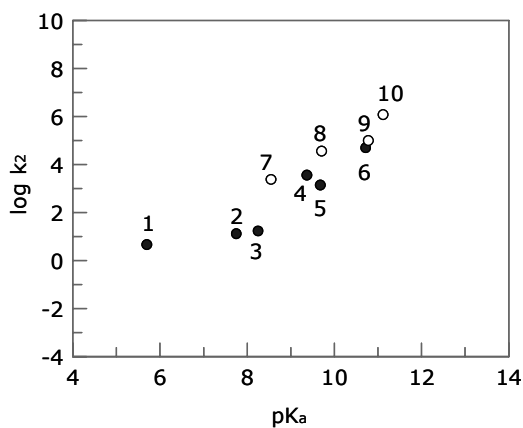


Figura 3.4.1-20: Representación del log k₂ frente al pK_a para la reacción de compuestos nitrogenados con NCNMPT. ● grupo RNH₂, ○ grupo RR'NH.

(1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 3-glicilglicina, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

Discusión de resultados

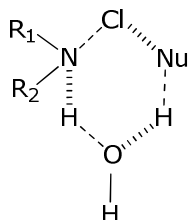
Se han estudiado diez reacciones de cloración de compuestos nitrogenados. Todas las experiencias han sido realizadas con un gran exceso del nucleófilo frente a la NCNMPT; en estas condiciones la reacción que se va a producir es la transferencia del Cl^+ desde la NCNMPT al grupo amino del nucleófilo, en la NCNMPT se va a producir la ruptura del enlace $\text{N}-\text{Cl}$ y la formación de un enlace $\text{N}-\text{H}$.

Para este tipo de reacciones, se cumplen determinadas relaciones estructura-reactividad características de las reacciones nucleofílicas. En los párrafos siguientes se van a presentar algunas de estas relaciones con el propósito de clarificar el camino a través del cual transcurre la reacción desde el estado de reactivos al estado de productos.

La situación del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción puede representarse mediante la utilización de los diagramas de Jencks y More O'Ferrall. Estos diagramas, son representaciones bidimensionales de la energía libre involucrada en la reacción objeto de estudio. Se utilizan para discutir efectos estructurales en la geometría del estado de transición, para procesos que tienen lugar por etapas o para procesos concertados. El uso de estos diagramas, primeramente para reacciones de eliminación, ha sido extendido a reacciones de catálisis ácido-base o a cualquier otra reacción.

Para el caso concreto de la cloración del grupo amino con la NCNMPT, Figura 3.4.1-21, se puede utilizar un diagrama en el que los vértices inferior izquierdo y superior derecho aparezcan respectivamente los estados energéticos correspondientes a reactivos y productos, en los vértices restantes se representarían intermedios de reacción inestables.

De acuerdo con los resultados experimentales el mecanismo de reacción que se ha propuesto es un mecanismo concertado a través de un estado de transición en el que se produce la ruptura del enlace $\text{N}-\text{Cl}$ de la NCNMPT y formación del enlace $\text{Nu}-\text{Cl}$ que dará lugar a la formación de la N-cloramina correspondiente. El posible esquema para el estado de transición sería:



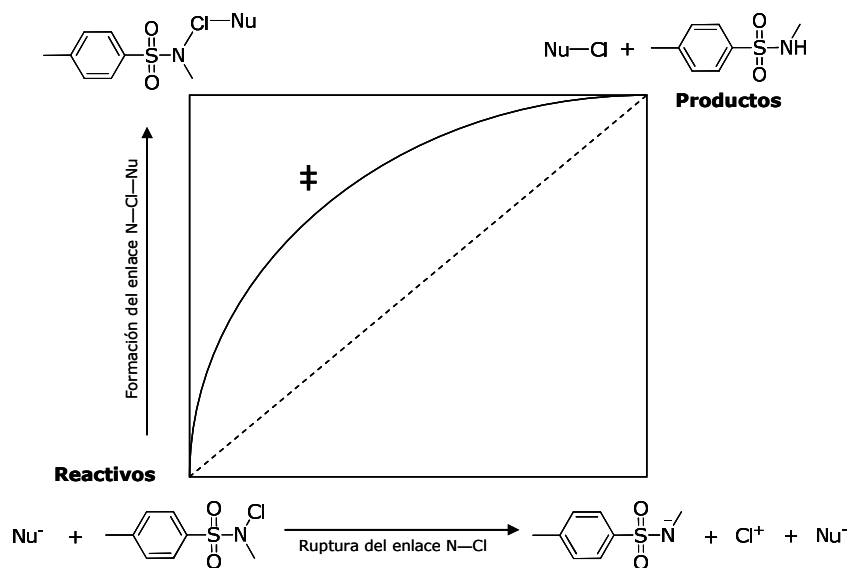


Figura 3.4.1-21: Diagrama de Jencks y More O'Ferrall para la reacción de compuestos nitrogenados con NCNMP.

La localización del estado de transición, de forma cuantitativa, suele realizarse con la ayuda de los valores de la pendiente, α de la relación de Brönsted, como medida de la extensión de la transferencia protónica y del índice de Leffler, α_{LG} , para la ruptura del enlace N-Cl.

La relación de Brönsted permite cuantizar la energía libre de un proceso a través de parámetros experimentales, en este caso la constante de velocidad, y nos da una idea del cambio de energía correspondiente al estado de transición relativo a los reactivos con el cambio en la constante de disociación de la reacción. La representación del logaritmo de la constante de velocidad k_2 frente al pK_a que se muestra en la Figura 3.4.1-22 permite comprobar el cumplimiento de la ecuación de Brönsted.

$$\log k = -\alpha \text{pK} + c$$

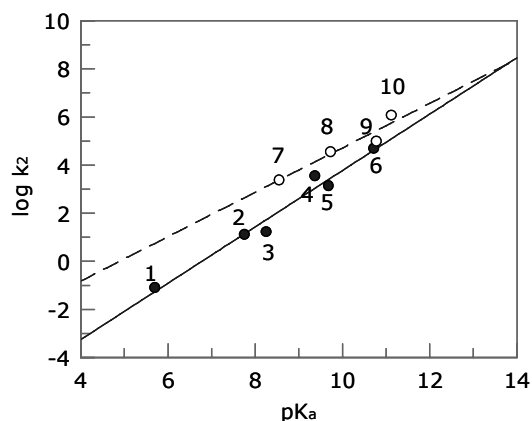


Figura 3.4.1-22: Representación del $\log k_2$ frente al pK_a para la reacción de compuestos nitrogenados con NCNMPT. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$.

(**1**-2,2,2-trifluoroetilamina, **2**-glicina etil ester, **3**-glicilglicina, **4**-bencilamina, **5**-glicina, **6**-metilamina, **7**-morfolina, **8**-piperazina, **9**-dimetilamina, **10**-piperidina).

La relación de Brönsted parece indicar una pequeña diferencia en el comportamiento de los compuestos nitrogenados con un grupo amino primario de los que poseen un grupo amino secundario. En la Tabla 3.4.1-30, se resumen los resultados de los ajustes lineales del $\log k_2$ vs. pK_a realizados de forma independiente para estos compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario o secundario.

Tabla 3.4.1-30: Resultados de los ajustes lineales para la representación de Brönsted.

	RNH_2	$RR'NH$
O.O	$-7,9 \pm 0,9$	-4 ± 2
Pdte.	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$
r	0,9859	0,9580
α	$1,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$

En ambos casos, el valor de α es próximo a 1 lo que nos indica que el estado de transición está más próximo al estado de los productos. Además la buena linealidad observada, en cada caso, nos indica que no se produce un cambio en la etapa determinante de la velocidad de reacción.

La ecuación de Taft, como ya se describió en el capítulo 2, es una relación de energía libre que permite caracterizar los efectos polares de una reacción.

$$\log \frac{k}{k_{Me}} = \rho \Sigma \sigma^*$$

En donde:

- ρ es una medida de la sensibilidad de la reacción a los efectos polares y,
- σ^* es un parámetro característico de los sustituyentes, y es una medida de la capacidad de atracción de electrones por parte de estos, siendo el efecto puramente polar ya que este se transmite a través de la cadena alifática.

Hall, tomando como punto de partida la ecuación de Taft ha establecido una dependencia lineal entre los valores de pK_a y los parámetros polares de Taft (σ^*), para un amplio conjunto de aminas primarias, secundarias y terciarias. La dependencia lineal obtenida para cada conjunto ha sido:

$$\text{Aminas primarias : } pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas secundarias : } pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas terciarias : } pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$$

En la siguiente figura, Figura 3.4.1-23, se muestran los ajustes obtenidos por Hall para las aminas primarias y secundarias y sobre esta representación se ha incluido los valores de pK_a vs. $\Sigma \sigma^*$ para los compuestos utilizados en este trabajo, Tabla 3.4.1-31.

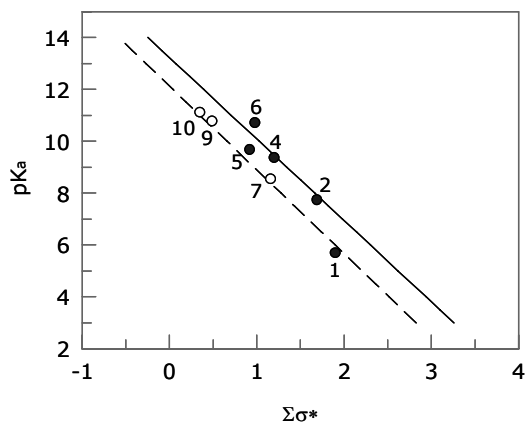


Figura 3.4.1-23: Representación del pK_a vs. $\Sigma\sigma^*$. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

Tabla 3.4.1-31: Valores del parámetro de Taft (σ^*) para cada compuesto nitrogenado^{205,261}.

		$k_2/M^{-1}s^{-1}$	pK_a	$\Sigma\sigma^*$
RNH_2	2,2,2-Trifluoroetilamina	$0,08 \pm 0,01$	5,70	1,9
	Glicina etil ester	13 ± 2	7,75	1,69
	Glicilglicina	17 ± 2	8,25	1,58 ^a
	Bencilamina	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^3$	9,37	1,2
	Glicina	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^3$	9,68	0,92
	Metilamina	$(5 \pm 1) \times 10^4$	10,72	0,98
$RR'NH$	Morfolina	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^3$	8,55	1,16
	Piperazina	$(3,65 \pm 0,07) \times 10^4$	9,73	0,74 ^a
	Dimetilamina	$(10 \pm 1) \times 10^4$	10,78	0,49
	Piperidina	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^6$	11,12	0,35

^a Calculados a partir de las ecuaciones empíricas de Hall para aminas primarias y secundarias

Los compuestos que poseen un grupo amino secundario coinciden totalmente con la ecuación calculada por Hall, mientras que los compuestos que poseen un grupo amino primario se separan más de la ecuación obtenida por Hall. Sin embargo, si aceptamos como válida las ecuaciones obtenidas por Hall ya que se han calculado haciendo uso de un gran número de compuestos podemos utilizarlas para obtener los valores del parámetro de Taft ($\Sigma\sigma^*$) para dos compuestos que no se encuentran referenciados en la bibliografía, obteniéndose los siguientes resultados.

$$\text{Glicilglicina : } pK_a = 8,25 \Rightarrow \Sigma\sigma^* = 1,58$$

$$\text{Piperazina : } pK_a = 9,73 \Rightarrow \Sigma\sigma^* = 0,74$$

Por otra parte, teniendo en cuenta las buenas relaciones lineales encontradas para el $\log k$ vs. pK_a y para el pK_a vs. $\Sigma\sigma^*$, Figura 3.4.1-22 y Figura 3.4.1-23, es de esperar que también exista una buena relación lineal entre el $\log k$ vs. $\Sigma\sigma^*$ que permita comprobar el cumplimiento de la ecuación de Taft, Figura 3.4.1-24.

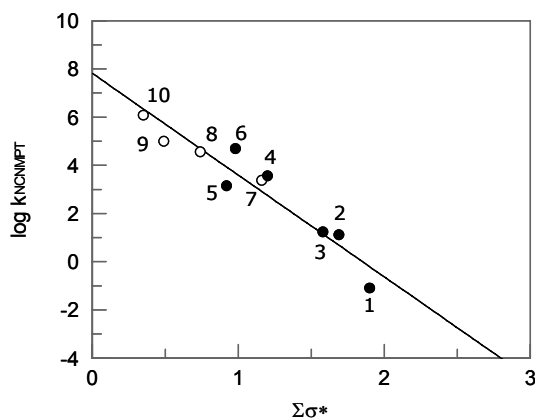


Figura 3.4.1-24: Representación de Taft $\log k$ vs. $\Sigma\sigma^*$. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 3-glicilglicina, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos representados en la Figura 3.4.1-24, ha permitido obtener la siguiente ecuación:

$$\log k = (7,8 \pm 0,6) - (4,2 \pm 0,5)\Sigma\sigma^* \quad r = -0,9381$$

$$\rho = -(4,2 \pm 0,5)$$

El buen ajuste de los resultados a la ecuación de Taft permite comprobar la validez del cálculo del parámetro de Taft a partir de la ecuación resultado del ajuste lineal pK_a vs. $\Sigma\sigma^*$ para la glicilglicina y piperazina cuyos valores no se han encontrado disponibles en la bibliografía. Además esta buena linealidad obtenida entre los compuestos que poseen un grupo amino primario y los que poseen un grupo amino secundario permite justificar que se haya propuesto un mismo mecanismo de reacción para estos compuestos^{25,97}. Por otra parte, el valor obtenido para ρ nos indica que esta reacción es muy sensible a la polaridad de los sustituyentes y, en general, se puede decir que al aumentar la polaridad de los grupos sustituyentes disminuye el carácter nucleófilo del compuesto nitrogenado y en consecuencia la disminuye la constante de velocidad.

Otras relaciones que cumplen las reacciones nucleofílicas son las relaciones de Swain-Scott y de Ritchie.

Ecuación de Swain-Scott:

$$\log k = s n + \text{constante}$$

Donde n es un parámetro que indica la nucleofilia del reactivo, en nuestro caso de la amina, y s representa la susceptibilidad del electrófilo frente a la sustitución nucleófila.

Ecuación de Ritchie:

$$\log k = N_+ + \text{constante}$$

Siendo N_+ un parámetro característico del nucleófilo, es una medida de alguna propiedad física importante intrínseca al nucleófilo.

En la Tabla 3.4.1-32 se resumen los valores bibliográficos para los parámetros nucleófilos n y N_+ para cada uno de los compuestos nitrogenados estudiados. El valor de n para la glicina etil ester se ha calculado, ya que no se disponía de un valor bibliográfico, a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la representación de todos los valores de N_+ frente a los valores de n recogidos en la Tabla 3.4.1-32, Figura 3.4.1-25, e introduciendo en la ecuación resultante del ajuste el valor bibliográfico de $N_+=4,40$ para la glicina etil ester.

$$N_+ = (-8 \pm 1) + (2,7 \pm 0,2)n \quad r = 0,9813$$

$$N_+ = 4,40 \Rightarrow n = 4,59$$

En la bibliografía se ha encontrado que este tipo de representaciones, N_+ vs. n , resultan ser buenas correlaciones entre los parámetros nucleofílicos N_+ y n , para nucleófilos aniónicos y neutros. Además, la pendiente positiva de esta representación ($2,8 \pm 0,2$), nos indica que las constantes de velocidad de estos compuestos nitrogenados para las reacciones de adición nucleófila a los electrófilos (para las que está definido el parámetro N_+) son significativamente mayores que las correspondientes constantes de velocidad para las reacciones de sustitución nucleofílica con metil haluros (para las que está definido el parámetro n)^{276,279}.

Tabla 3.4.1-32: Parámetros de Swain-Scott (n) y de Ritchie (N_+) para los compuestos estudiados.

		$k_2/M^{-1}s^{-1}$	n	N_+
RNH₂	2,2,2-Trifluoroetilamina	$0,08 \pm 0,01$	$4,08^{279}$	$3,45^{223}$
	Glicina etil ester	13 ± 2	$4,59^*$	$4,40^{223}$
	Glicilglicina	17 ± 2	$4,59^{279}$	$4,69^{223}$
	Bencilamina	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^3$	$5,04^{279}$	$6,20^{280}$
	Glicina	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$5,11^{279}$	$6,51^{280}$
	Metilamina	$(5 \pm 1) \times 10^4$	$5,21^{279}$	$6,56^{280}$
RR'NH	Morfolina	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^3$	$5,16^{279}$	$7,14^{280}$
	Piperazina	$(3,65 \pm 0,07) \times 10^4$	$5,46^{279}$	$7,44^{280}$
	Dimetilamina	$(10 \pm 1) \times 10^4$	$5,83^{279}$	$7,95^{280}$
	Piperidina	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^6$	$5,67^{279}$	$7,92^{280}$

(*) Calculado a partir del ajuste lineal de la representación N_+ vs. n , considerando $N_+=4,40$.

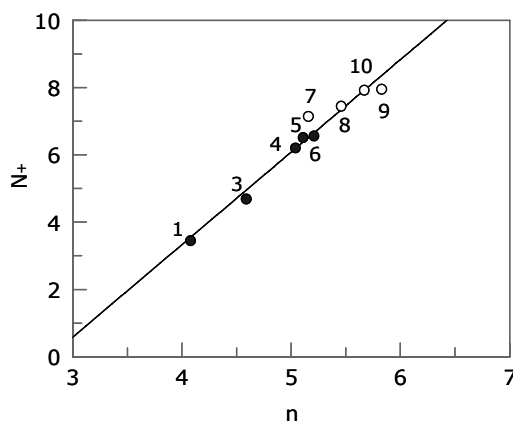


Figura 3.4.1-25: Representación N_+ vs. n . ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 3-glicilglicina, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

En las Figuras 3.4.1-26 y 27 se muestran las representaciones correspondientes a las ecuaciones de Swain-Scott y de Ritchie observándose en ambos casos una buena linealidad entre todos los compuestos nitrogenados estudiados.

En la representación de Swain-Scott, a pesar de la buena linealidad observada, la pendiente obtenida en el ajuste por mínimos cuadrados de los valores $\log k_2$ vs. n es $s=(3,9 \pm 0,4)$. Este valor es mucho mayor del valor estimado por Swain-Scott para reacciones nucleófilas con aminas ($s=0,6-1,2$); sin embargo, la buena correlación obtenida hace pensar que esto es debido a que los valores de n considerados para cada uno de los compuestos nitrogenados estudiados están definidos para reacciones en las que se produce el ataque nucleofílico sobre un átomo de carbono y no sobre un átomo de Cl. Pero la buena correlación existente nos permite considerar el valor de s como criterio adicional de la participación del nucleófilo en el estado de transición, es decir, la diferencia en el valor de la pendiente para la reacción de sustitución del átomo de Cl, $s=(3,8 \pm 0,4)$, frente al valor que sería esperado, $s=0,6-1,2$, indica la facilidad para la formación del enlace entre el Cl y el nucleófilo en el estado de transición comparándolo con la formación del enlace con el carbono para el cual están definidos los parámetros n ²⁸³

Este resultado es similar al encontrado en otras reacciones nucleofílicas sobre el átomo de cloro. Gerritsen y Margerum²⁸⁵ han estudiado la reacción del

²⁸⁵ C. M. Gerritsen, D. W. Margerum, Inorg. Chem., 29 (15), 2757-2762 (1989).

HClO con diferentes aniones nucleófilos encontrando una buena correlación de Swain-Scott con un valor para la pendiente de $(4,7 \pm 0,1)$.

La buena correlación obtenida en este trabajo para la representación de Ritchie muestra la validez de los valores de N_+ que permiten predecir la reactividad del átomo de cloro frente a los distintos nucleófilos estudiados, tanto para los que poseen un grupo amino primario como para los que poseen un grupo amino secundario. En este caso la pendiente obtenida por ajuste de mínimos cuadrados para la representación de Ritchie, $(1,3 \pm 0,1)$, es próxima a uno dentro del error experimental como era de esperar de acuerdo con la ecuación de Ritchie. Esto pone de manifiesto que las reacciones que han sido objeto de estudio en este trabajo son reacciones tipo S_N2 que tienen lugar a través de un mecanismo concertado y que las pequeñas desviaciones existentes en la linealidad de la representación de Ritchie son debidas a que el carácter nucleófilo de los compuestos nitrogenados estudiados son sensibles a los efectos estéricos²⁸⁰.

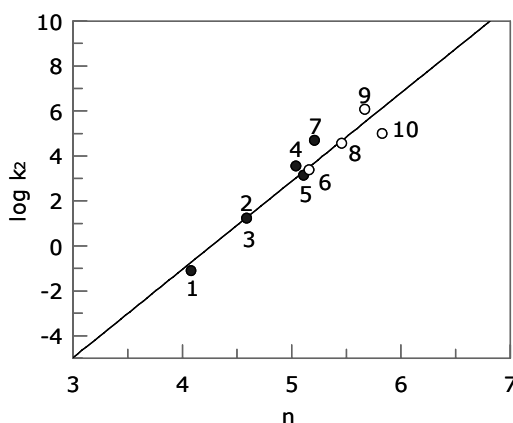


Figura 3.4.1-26: Representación de Swain-Scott. ● grupo RNH₂, ○ grupo RR'NH. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 3-glicilglicina, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

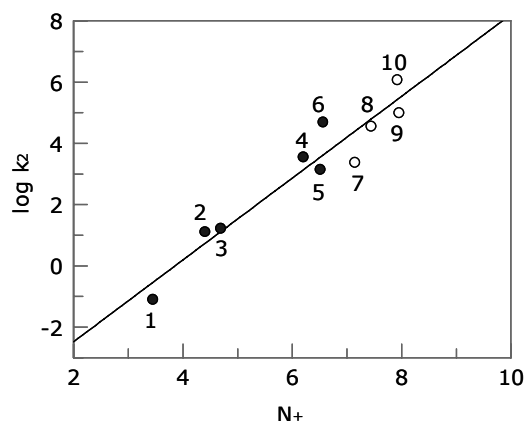


Figura 3.4.1-27: Representación de Ritchie. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $\text{RR}'\text{NH}$.
(**1**-2,2,2-trifluoroetilamina, **2**-glicina etil ester, **3**-glicilglicina, **4**-bencilamina, **5**-glicina, **6**-metilamina, **7**-morfolina, **8**-piperazina, **9**-dimetilamina, **10**-piperidina).

Se han encontrado valores bibliográficos de reacciones estudiadas con estos mismos nucleófilos con otros reactivos, a título de ejemplo se pueden comparar los resultados obtenidos en la reacción de la N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida (MNTS) con algunos de estos nucleófilos. La diferencia de este reactivo con respecto a la NCNMPT es que se sustituye un enlace $\text{N}-\text{Cl}$ con un enlace $\text{N}-\text{NO}$.

Tabla 3.4.1-33: Valores de constantes de velocidad con NCNMPT y con MNTS.

		pK_a	$k_{\text{NCNMPT}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{MNTS}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
RNH_2	Glicilglicina	8,25	17 ± 2	$5,30 \times 10^{-5}$ ¹⁸⁷
	Glicina	9,68	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^3$	$8,94 \times 10^{-4}$ ¹⁸⁷
	Metilamina	10,72	$(5 \pm 1) \times 10^4$	$1,80 \times 10^{-2}$ ¹⁸⁷
$\text{RR}'\text{NH}$	Morfolina	8,55	$(2,4 \pm 0,7) \times 10^3$	$4,96 \times 10^{-3}$ ²⁷⁷
	Piperazina	9,73	$(3,65 \pm 0,07) \times 10^4$	$2,98 \times 10^{-2}$ ²⁷⁷
	Dimetilamina	10,78	$(10 \pm 1) \times 10^4$	0,384 ²⁷⁷
	Piperidina	11,12	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^6$	0,160 ²⁷⁷

Como se puede observar en la Tabla 3.4.1-33, las constantes de velocidad referidas al proceso de cloración son mayores que las correspondientes del proceso de nitrosación ($k_{\text{NCNMPT}} \equiv (10^5-10^6) k_{\text{MNTS}}$) lo que nos indica que la transferencia del

Cl^+ a los compuestos nitrogenados tiene lugar en un proceso mucho más rápido que la transferencia del grupo NO a los mismos compuestos y en las mismas condiciones.

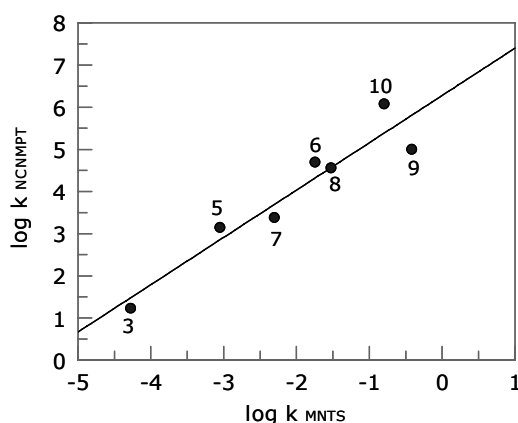


Figura 3.4.1-28: Representación $\log k_{\text{NCNMPT}}$ vs. $\log k_{\text{MNTS}}$.

Por otra parte, la buena linealidad en la comparación de las constantes de velocidad de algunos de los compuestos nitrogenados estudiados en la reacción con NCNMPT con los valores de la constante de velocidad encontrados en la bibliografía con MNTS, Figura 3.4.1-28, nos permite justificar el mecanismo propuesto. En ambas reacciones se produce un ataque nucleófilo del compuesto nitrogenado sobre el átomo de cloro de la NCNMPT o en su defecto sobre el grupo NO de la MNTS²⁷⁷.

En las siguientes figuras se comparan las relaciones de Brönsted para las reacciones de NCNMPT y MNTS, $\log k$ vs. $\text{p}K_a$. En la Figura 3.4.1-29 se comparan las relaciones con compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario, y en la Figura 3.4.1-30 para los compuestos que poseen un grupo amino secundario. En cualquier caso la buena linealidad obtenida nos indica que las aminas más básicas forman las N-cloraminas o en su lugar las N-nitrosaminas más fácilmente.

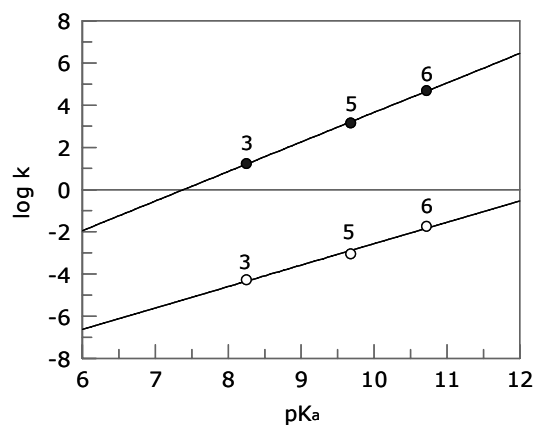


Figura 3.4.1-29: Representación $\log k$ vs. pK_a para la reacción de MNTS y de NCNMPT con RNH_2 . ● NCNMPT, ○ MNTS (**3**-glicilglicina, **5**-glicina, **6**-metilamina).

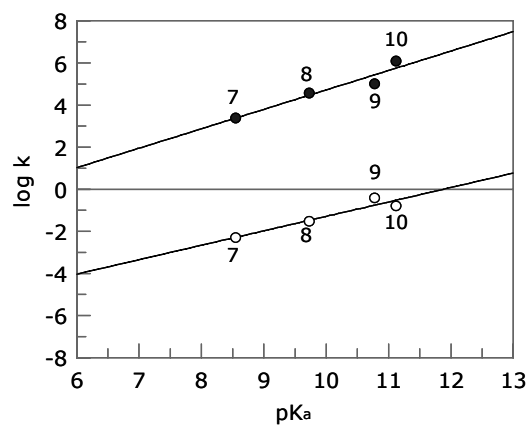


Figura 3.4.1-30: Representación $\log k$ vs. pK_a para la reacción de MNTS y de NCNMPT con $RR'NH$. ● NCNMPT, ○ MNTS. (**7**-morfolina, **8**-piperazina, **9**-dimetilamina, **10**-piperidina).

Debido a la similitud encontrada entre ambas reacciones, es de esperar que también se pueda observar una buena concordancia en las correlaciones nucleofílicas de Swain-Scott o de Ritchie, Figuras 3.4.1-31 y 3.4.1-32.

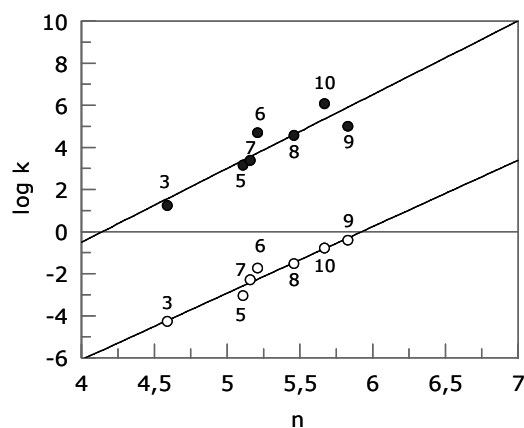


Figura 3.4.1-31: Representación de Swain-Scott. ● NCNMPT, ○ MNTS. (3-glicilglicina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

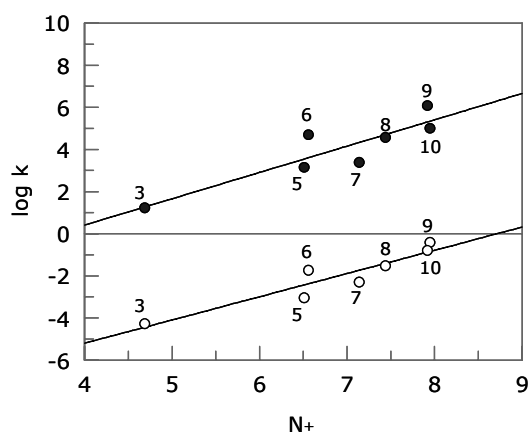


Figura 3.4.1-32: Representación de Ritchie. ● NCNMPT, ○ MNTS. (3-glicilglicina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 8-piperazina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

Las representaciones nucleofílicas anteriores muestran la concordancia en los resultados obtenidos para la reacción con NCNMPT comparándola con los resultados bibliográficos de la reacción de la NMTS con distintos compuestos nitrogenados, también estudiados en este trabajo, lo que una vez más permite justificar el mecanismo propuesto y sugiere que el estado de transición de la reacción con NCNMPT se parece al de la reacción con MNTS. Un estado de transición correspondiente a un mecanismo concertado, más próximo al estado de los productos.

3.4.2 REACCIONES DE HALUROS CON N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA

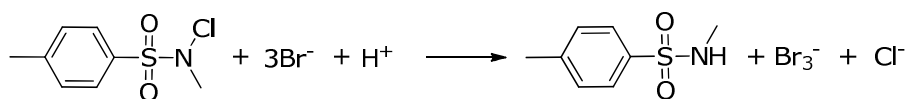
En este apartado se resumen los resultados obtenidos en las reacciones de la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida con los iones Br^- y I^- .

Las reacciones de los agentes clorantes con los haluros son reacciones de oxidación rápidas y que en muchos casos se utilizan para la determinación analítica de los agentes clorantes, dado que cumplen las características: ser rápidas y permiten determinaciones cuantitativas. Por esta razón es importante conocer su cinética para ver cuáles son las mejores condiciones para realizar estas determinaciones.

3.4.2.1 REACCIÓN DE N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA CON BROMURO

El ión bromuro forma parte de numerosos compuestos en los que el bromo actúa con estado de oxidación -1. Muchos de estos compuestos son de gran importancia debido a su efecto sedante, a su efecto antiepiléptico y a su poder germicida. El ion bromuro se encuentra presente en la sangre humana y es necesario para que los eosinófilos generen compuestos bromados antiparasitarios. Un alto contenido en la sangre podría significar una exposición a sustancias químicas bromadas; sin embargo, también podría ser debido a la ingesta de pescado en la dieta dado que el ion bromuro aparece en una concentración relativamente alta en el agua de mar (0,19 %).

Cuando se mezcla NCNMPT con ion Br^- en medio ácido y en exceso de bromuro, la reacción que tiene lugar es la formación de Br_3^- a través de un proceso de oxidación del Br^- a Br^0 , y dado que la reacción tiene lugar en exceso de Br^- se va a formar Br_3^- mientras que el Cl^+ de la NCNMPT se reduce a ion Cl^- , pudiéndose escribir la reacción total de la siguiente forma:



Los estudios de esta reacción se han realizado en medio ácido, por lo que la ecuación de velocidad que correspondería a una reacción de este tipo sería:

$$v = k [\text{H}^+]^a [\text{Br}^-]^b [\text{NCNMPT}]^c$$

Donde a, b y c, representan los órdenes de reacción con respecto a la concentración de H^+ , de Br^- y de NCNMPT presentes en el medio respectivamente.

Para obtener el medio ácido deseado se ha utilizado una disolución de ácido perclórico de concentración conocida o bien una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Las experiencias se han realizado en condiciones en las que la concentración de ion Br^- ha sido al menos treinta veces superior a la concentración de NCNMPT, pudiendo considerarse que se cumple la condición de aislamiento y que es correcto suponer en cada experimento que la concentración de Br^- es prácticamente constante durante la reacción. Por otra parte, en los experimentos realizados utilizando HClO_4 la concentración de H^+ ha sido siempre mucho mayor que la concentración de NCNMPT, por lo que esta concentración va a permanecer prácticamente constante durante toda la reacción; cuando se utilizan disoluciones reguladoras la concentración de H^+ también ha permanecido constante. En estas condiciones la expresión para la velocidad de reacción se puede simplificar:

$$v = k_{\text{obs}} [\text{NCNMPT}]^c$$

En donde:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{H}^+]^a [\text{Br}^-]^b$$

Reactivos

Para la realización de los experimentos se han preparado unas disoluciones siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 3.1.1.

- Disolución de bromuro sódico 0,5 M.
- Disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida 0,01 M: se ha preparado diariamente por pesada del producto sintetizado en el laboratorio, utilizando acetonitrilo como disolvente.
- Disolución de ácido perclórico 0,2 M.
- Disolución reguladora: se ha utilizado una disolución de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1.

- Espectrofotómetro Uv-Vis.
- Termostato.

- pH-metro.

Estudios previos: selección de la longitud de onda

Para seleccionar la longitud de onda adecuada para el seguimiento cinético de la reacción, se ha realizado un estudio espectrofotométrico de los reactivos y de la mezcla de reacción en un rango de longitud de onda entre 200 y 400 nm. En la Figura 3.4.2.1-1 se muestran los resultados obtenidos.

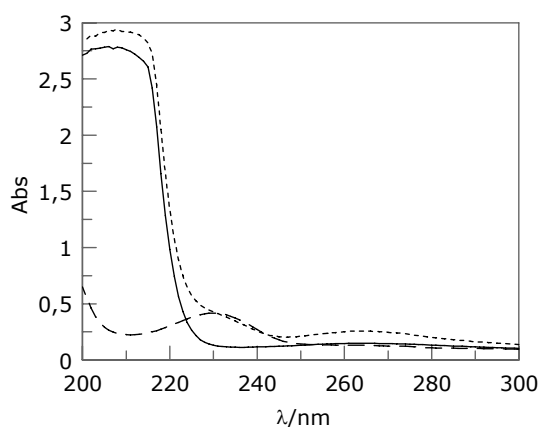
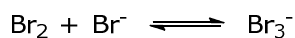


Figura 3.4.2.1-1: Espectros Uv-Vis. T = 25 °C.

— — [NCNMPT] = 2×10^{-5} M ——— [Br⁻] = 0,0125 M

----- Mezcla reacción

En presencia de iones bromuro, el bromo formado durante la reacción se encuentra en equilibrio con el tribromuro según la reacción:



La formación de esta especie es muy rápida y con una constante de equilibrio $K=17 \text{ M}^{-1}$, lo que nos indica que en presencia de exceso de Br⁻ la casi totalidad del bromo formado va estar como Br₃⁻. El espectro del ion tribromuro presenta un máximo de absorción a 266 nm con un coeficiente de absorción molar¹⁰ de $(4900 \pm 400) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta longitud de onda, donde presenta el máximo de absorción el ion tribromuro, es la que se ha elegido como más adecuada para el seguimiento cinético de la reacción.

Mezcla de reacción

La mezcla de reacción se ha preparado directamente en la cubeta de cuarzo del espectrofotómetro ($v=3$ ml), mezclando los volúmenes necesarios de Br^- de disolución de HClO_4 o de tampón y de disolución de NaClO_4 . Una vez termostatizada y alcanzada la temperatura de 25°C , se ha adicionado el volumen necesario de la disolución de NCNMPT, empezando en ese momento a contar el tiempo de reacción. Todas las experiencias se han realizado a temperatura constante, condiciones de pH constante y con concentraciones de reactivos en las que se ha podido aplicar la condición de aislamiento, siendo la NCNMPT el reactivo limitante.

El volumen de la disolución de NCNMPT añadido ha sido siempre menor del 1 % con respecto al volumen total de la mezcla de reacción, por lo que se ha considerado que el acetonitrilo utilizado como disolvente de la NCNMPT no va a tener influencia en el proceso de reacción.

Orden de reacción con respecto a la concentración de NCNMPT

La información disponible para este tipo de reacciones indica que el orden de reacción con respecto a la concentración de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida es uno, $c=1$, por lo que la ecuación integrada para la velocidad de reacción será:

$$[\text{NCNMPT}]_t = [\text{NCNMPT}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \times e^{-k_{\text{obs}} t}$$

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_∞ es la absorbancia cuando se completa la reacción.

En la Figura 3.4.2.1-2 se muestra los resultados obtenidos en uno de los experimentos realizados y, puede comprobarse el buen ajuste de los datos a la ecuación integrada de orden uno. Dada la dificultad de obtener el valor de la absorbancia a tiempo infinito, se ha comprobado el cumplimiento del orden uno ajustando los resultados experimentales a la ecuación cinética escrita de forma exponencial, utilizando para ello el programa de cálculo Grafit 5.0. En la figura se puede comprobar también, el buen ajuste de los resultados cuando se utiliza la ecuación exponencial; en aquellos casos en los que se ha realizado este doble

tratamiento, las constantes k_{obs} obtenidas por ambos procedimientos han sido totalmente coincidentes.

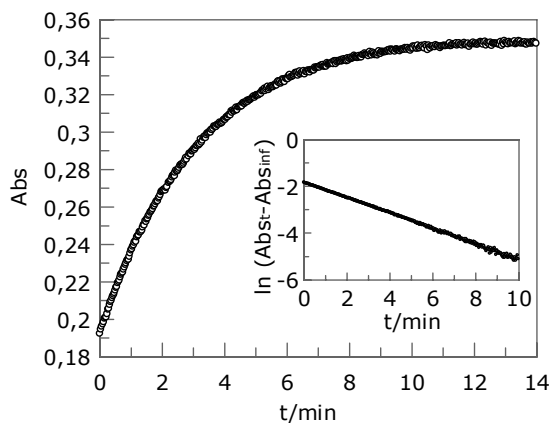


Figura 3.4.2.1-2: Ajuste a la ecuación integrada de orden uno. $\lambda=266$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-5}$ M, $[Br^-]=0,02$ M, $[H^+]=0,01$ M.

En todos los casos se ha analizado más de cinco vidas medias, es decir, un porcentaje de reacción mayor del 96,9 %. Los experimentos se han realizado por triplicado, comprobándose la buena reproducibilidad de los mismos, dado que las desviaciones con respecto al valor medio han sido menores del 3%. En las tablas siguientes se incluyen los valores medios obtenidos.

Influencia de la concentración de iones Br^-

Para investigar la influencia de la concentración del ion bromuro, sobre la constante de velocidad de la reacción, se han realizado series de experiencias en las que se ha variado la concentración del ion bromuro manteniendo constantes la concentración de NCNMPT, la temperatura, la concentración de ácido y la fuerza iónica.

La concentración del ion bromuro se ha variado entre 0,01 y 0,09 M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.2.1-1, en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones bromuro.

De acuerdo con la expresión definida para la constante de velocidad (k_{obs}) y teniendo en cuenta que el pH ha permanecido constante:

$$k_{\text{obs}} = k [H^+]^a [Br^-]^b$$

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Br}^-]^b$$

siendo

$$k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^a$$

Si suponemos que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de Br^- , $b=1$, se puede calcular el valor de $k_{2\text{nd}}$ mediante la expresión:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Br}^-]}$$

Los valores así obtenidos se incluyen en la Tabla 3.4.2.1-1. Estos valores varían muy poco en todo el intervalo de concentraciones de NaBr estudiado, lo que permite concluir que efectivamente la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de Br^- y se obtiene, para una concentración de protones de 0,01 M, un valor medio de $k_{2\text{nd}}$:

$$k_{2\text{nd}} = (16 \pm 1) \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1} = (0,27 \pm 0,02) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Tabla 3.4.2.1-1: Influencia de la concentración de Br^- sobre k_{obs} . $\lambda=266 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,01 \text{ M}$

$[\text{Br}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1} \text{ min}^{-1}$
0,01	$0,134 \pm 0,001$	$13,4 \pm 0,1$
0,02	$0,326 \pm 0,001$	$16,30 \pm 0,05$
0,03	$0,451 \pm 0,001$	$15,03 \pm 0,03$
0,04	$0,655 \pm 0,001$	$16,37 \pm 0,02$
0,05	$0,875 \pm 0,004$	$17,5 \pm 0,08$
0,06	$0,950 \pm 0,001$	$15,83 \pm 0,02$
0,07	$1,28 \pm 0,01$	$18,3 \pm 0,1$
0,08	$1,36 \pm 0,01$	$17,0 \pm 0,1$
0,09	$1,485 \pm 0,002$	$16,50 \pm 0,02$

En la Figura 3.4.2.1-3 se puede comprobar gráficamente el buen ajuste de los datos a la ecuación: $k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Br}^-]$. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos k_{obs} vs. $[\text{Br}^-]$, han permitido obtener los siguientes resultados: un valor de la ordenada en el origen compatible con cero, $(-0,04 \pm 0,04)$, un valor para la pendiente de $(17,4 \pm 0,6)$ y un coeficiente de correlación $r = 0,9951$. Resultados coincidentes con los indicados en el párrafo anterior.

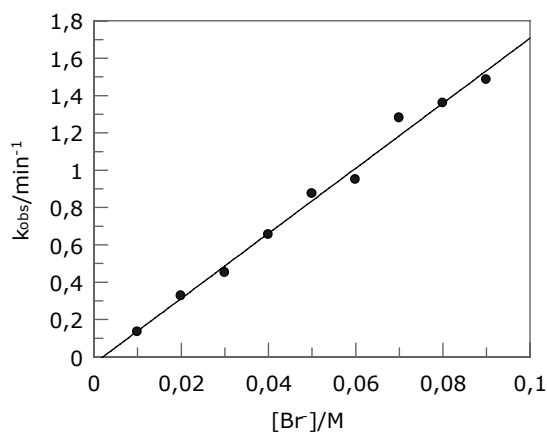


Figura 3.4.2.1-3: Influencia de la concentración de Br^- . $\lambda=266$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-5}$ M, $[H^+]=0,01$ M.

Influencia de la concentración de ácido perclórico

Se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido perclórico sobre la constante de velocidad, k_{obs} , variando la concentración del mismo y manteniendo constantes la temperatura a 25 °C, la fuerza iónica a 0,5 M y las concentraciones de NCNMPT y de ion Br^- .

Los valores obtenidos de la constante de velocidad para cada concentración de ácido utilizada se resumen en la Tabla 3.4.2.1-2, en donde puede observarse un aumento de la velocidad a medida que aumenta la concentración de ácido. En esta tabla se incluye también los valores calculados para la constante k_{2nd} .

Tabla 3.4.2.1-2: Influencia de la concentración ácido sobre k_{obs} . $\lambda=266$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-5}$ M, $[Br^-]=0,05$ M.

$[HClO_4]/M$	k_{obs}/min^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1} min^{-1}$	$- \log [HClO_4]$
0,001	$0,151 \pm 0,001$	$3,02 \pm 0,02$	3,00
0,005	$0,378 \pm 0,003$	$7,56 \pm 0,06$	2,30
0,010	$0,875 \pm 0,004$	$17,50 \pm 0,08$	2,00
0,020	$1,528 \pm 0,001$	$30,56 \pm 0,02$	1,70
0,030	$2,031 \pm 0,002$	$40,62 \pm 0,04$	1,52
0,040	$2,628 \pm 0,004$	$52,56 \pm 0,08$	1,40
0,050	$3,263 \pm 0,004$	$65,26 \pm 0,08$	1,30

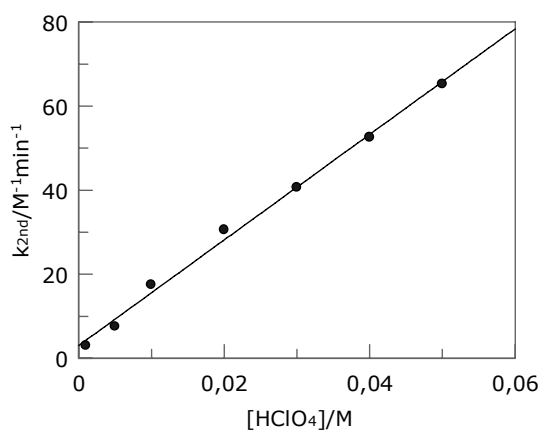


Figura 3.4.2.1-4: Influencia de la concentración de $HClO_4$ sobre la k_{2nd} . $\lambda=266$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=2 \times 10^{-5}$ M, $[Br^-]=0,05$ M.

En la Figura 3.4.2.1-4 se representan los valores de k_{2nd} vs. $[HClO_4]$, donde puede observarse que existe una relación lineal entre ambas variables. El ajuste por mínimos cuadrados permite obtener la siguiente ecuación:

$$k_{2nd} = (1,6 \pm 0,4) + (1278 \pm 12) [HClO_4] \quad (r = 0,9977)$$

Este resultado parece indicar que a medida que disminuye la concentración de ácido perclórico la velocidad de reacción tiende a un valor límite que sería aproximadamente $k_{2nd} = (1,6 \pm 0,4) M^{-1} min^{-1}$. La representación de la tendencia

marcada por la ecuación anterior se puede observar mejor en una representación logarítmica ($\log k_{2nd}$ vs. pH). En la Figura 3.4.2.1-5 se representan los puntos experimentales junto con la línea definida por la ecuación anterior.

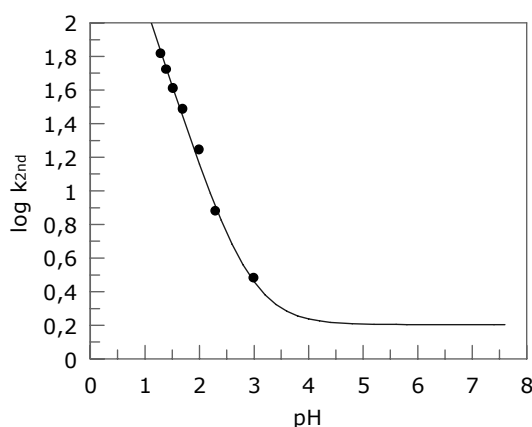


Figura 3.4.2.1-5: Representación de la tendencia del $\log k_{2nd}$ con el pH.

Con el fin de comprobar este comportamiento se han programado una serie de experimentos utilizando disoluciones reguladoras que permitieran estudiar esta reacción a un pH mayor de 3 y de este modo, comprobar si realmente la reacción tiende a un valor límite e independiente de la concentración de protones tal como prevé los resultados obtenidos al estudiar la influencia del ácido perclórico.

En este sentido, para ampliar el intervalo de pH se recurrió a la utilización de disoluciones reguladoras de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=4,58$) que han permitido estudiar la reacción a valores de pH entre 3,8-5,6.

Estudio de la reacción en presencia de una disolución tampón de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

Se han realizado una serie de experiencias en las se ha modificado la concentración de protones presentes en el medio de reacción variando la concentración de una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ y, manteniendo constantes los parámetros: temperatura, fuerza iónica y las concentraciones de NCNMPT y de Br^- .

Se ha diseñado una serie de experiencias utilizando una disolución reguladora de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ a distintos porcentajes de base libre. En todos los casos se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de disolución tampón cuando las concentraciones de protones,

de iones bromuro y de NCNMPT permanecen constantes. Estos resultados sugieren la posible existencia de un proceso de catálisis.

Se han utilizado cinco disoluciones reguladoras diferentes que nos han permitido realizar experiencias a pH aproximados de: 3,79, 4,34, 4,86, 5,37 y 5,6. Para cada uno de estos pH, se han realizado cinco o seis experiencias con distinta concentración total de tampón. Todas las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento, comprobándose que los datos concentración-tiempo o lo que es lo mismo absorbancia-tiempo se ajustaban a la ecuación cinética de orden uno; calculándose para cada experimento el valor de k_{obs} a partir del cual se ha calculado la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , que también se incluye en las tablas, suponiendo que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de bromuro.

Los resultados obtenidos utilizando diferentes disoluciones reguladoras, se muestran en la Tabla 3.4.2.1-3. Estos resultados muestran que para cada pH estudiado la velocidad aumenta al aumentar la concentración de la disolución reguladora (Figura 3.4.2.1-6). Los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de k_{2nd} frente a la concentración total de tampón, $[AH]_T$, para cada valor de pH, se resumen en la Tabla 3.4.2.1-4.

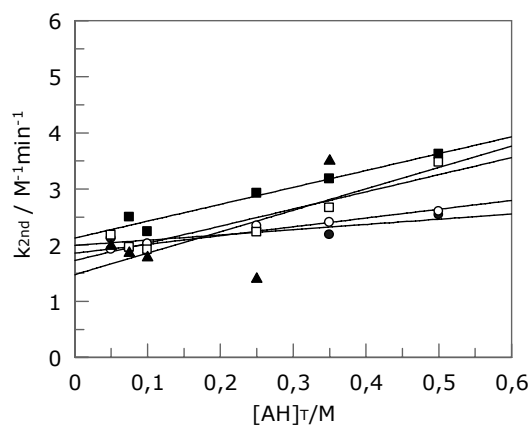


Figura 3.4.2.1-6: Influencia de la concentración de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}$, sobre k_{obs} . $\lambda=266$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-5}$ M, $[\text{Br}^-]=0,05$ M. ● pH_m=3,79, ○ pH_m=4,34, ■ pH_m=4,86, □ pH_m=5,37, ▲ pH_m=5,6.

Tabla 3.4.2.1-3: Influencia de la concentración de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}$, sobre k_{obs} .
 $\lambda=266 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]=0,05 \text{ M}$.

pH_m	$[\text{AH}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	pH	$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$
3,79	0,050	$0,106 \pm 0,001$	3,79	$2,120 \pm 0,002$
	0,10	$0,101 \pm 0,001$	3,78	$2,020 \pm 0,002$
	0,25	$0,114 \pm 0,001$	3,79	$2,280 \pm 0,002$
	0,35	$0,109 \pm 0,001$	3,79	$2,180 \pm 0,002$
	0,50	$0,127 \pm 0,001$	3,81	$2,540 \pm 0,002$
4,34	0,050	$0,096 \pm 0,001$	4,33	$1,920 \pm 0,002$
	0,075	$0,0962 \pm 0,0005$	4,33	$1,92 \pm 0,01$
	0,10	$0,1011 \pm 0,0005$	4,33	$2,02 \pm 0,01$
	0,25	$0,117 \pm 0,001$	4,34	$2,340 \pm 0,002$
	0,35	$0,1201 \pm 0,0005$	4,37	$2,40 \pm 0,01$
	0,50	$0,130 \pm 0,001$	4,36	$2,600 \pm 0,002$
4,86	0,075	$0,125 \pm 0,001$	4,82	$2,500 \pm 0,002$
	0,10	$0,112 \pm 0,001$	4,83	$2,240 \pm 0,002$
	0,25	$0,146 \pm 0,001$	4,86	$2,920 \pm 0,002$
	0,35	$0,159 \pm 0,002$	4,87	$3,18 \pm 0,04$
	0,50	$0,181 \pm 0,002$	4,92	$3,62 \pm 0,04$
5,37	0,050	$0,109 \pm 0,001$	5,31	$2,173 \pm 0,002$
	0,075	$0,0979 \pm 0,0004$	5,33	$1,959 \pm 0,008$
	0,10	$0,0958 \pm 0,0004$	5,34	$1,915 \pm 0,008$
	0,25	$0,1114 \pm 0,0006$	5,39	$2,228 \pm 0,01$
	0,35	$0,1331 \pm 0,0008$	5,41	$2,66 \pm 0,02$
	0,50	$0,174 \pm 0,001$	5,47	$3,47 \pm 0,002$
5,6	0,050	$0,0992 \pm 0,0008$	5,55	$1,98 \pm 0,02$
	0,075	$0,0929 \pm 0,0007$	5,57	$1,86 \pm 0,01$
	0,10	$0,0889 \pm 0,006$	5,59	$1,78 \pm 0,1$
	0,25	$0,0698 \pm 0,0006$	5,62	$1,40 \pm 0,01$
	0,35	$0,175 \pm 0,001$	5,65	$3,503 \pm 0,002$

Tabla 3.4.2.1-4: Resultados del ajuste por mínimos cuadrados de las series de experiencias de la influencia de la concentración de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, sobre k_{obs} . $\lambda=266 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[\text{NCNMPT}]=2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]=0,05 \text{ M}$.

	$\text{pH}_m=3,79$	$\text{pH}_m=4,34$	$\text{pH}_m=4,86$	$\text{pH}_m=5,37$	$\text{pH}_m=5,60$
O.O	$1,99 \pm 0,09$	$1,85 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,6$
Pdte.	$0,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,6$	4 ± 3
r	0,8647	0,9841	0,9750	0,9298	0,6084

En algunas de las cinco series estudiadas la relación lineal es precaria; sin embargo, las cinco series en su conjunto permiten establecer la existencia de un proceso de catálisis con intervención de las especies que conforman la disolución reguladora como especies catalizadoras pudiendo, a partir de las pendientes de estos ajustes, llegar a obtener unos valores para las constantes de estos procesos catalíticos. Por otra parte, los valores obtenidos para las ordenadas en el origen, es decir valores extrapolados a concentración de tampón cero, nos pueden dar una idea de cuál sería la constante de velocidad a ese pH en ausencia de catalizador.

En la Figura 3.4.2.1-7 puede verse la representación de los logaritmos de estas ordenadas en el origen frente al pH, en la misma gráfica en la que se representan los valores obtenidos en la influencia del ácido perclórico y la curva del perfil $\log k_{2\text{nd}}$ vs. pH, comprobándose que los resultados obtenidos a partir de las extrapolaciones son coherentes con lo esperado según los resultados obtenidos en medios más ácidos.

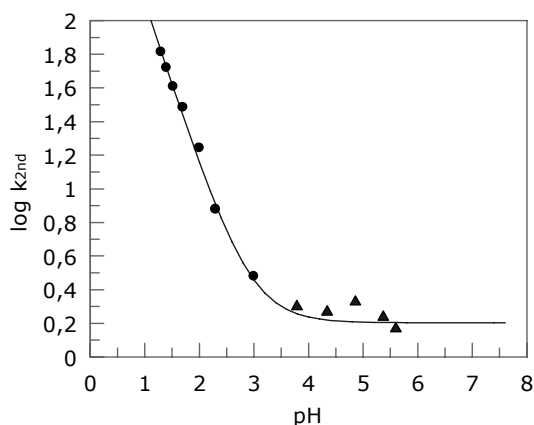
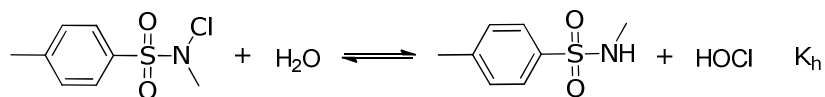


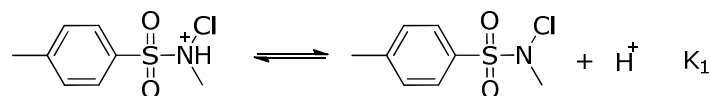
Figura 3.4.2.1-7: Curva de tendencia $\log k_{2\text{nd}}$ vs. pH. ● Valores obtenidos en la influencia del HClO_4 , ▲ Valores obtenidos en la influencia del $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

Mecanismo y discusión

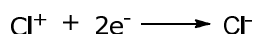
La reacción se inicia por mezcla de la disolución de NCNMPT, en acetonitrilo, con disoluciones acuosas de Br^- , HClO_4 y NaClO_4 . En estas condiciones se puede afirmar que el agente clorante no va a estar hidrolizado dado que se prepara todos los días en un disolvente no acuoso y el proceso de hidrólisis sólo se iniciaría, en caso de producirse, en el momento de la mezcla de reacción. No obstante, pruebas realizadas para confirmar esta posible hidrólisis muestran que en estos medios ácidos este proceso no tiene incidencia.



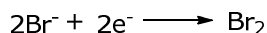
Por otra parte, en medios fuertemente ácidos puede esperarse que tenga lugar la protonación de la NCNMPT. Sin embargo, no se ha encontrado información bibliográfica sobre el valor numérico del pK_a referente a este equilibrio. Los estudios de Pitman y col.¹⁰² prevén para la N-cloro-N-metilbencenosulfonamida un valor para el pK_a menor que cero, por lo que es de esperar que para el compuesto utilizado en este trabajo el valor del pK_a sea similar. Y este equilibrio podría escribirse de la forma:



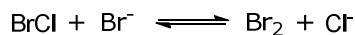
La reacción que tiene lugar al mezclar los reactivos es un proceso de oxidación reducción en donde el Cl^+ de la NCNMPT se va a reducir a Cl^- .



La especie que se va a oxidar es el ion bromuro que va a pasar de Br^- a Br^0 .



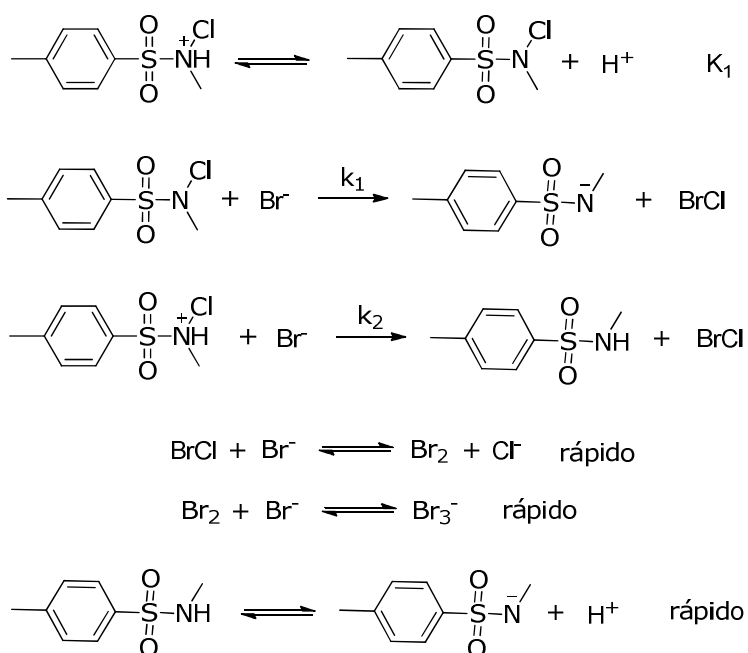
La bibliografía nos indica que para otras reacciones similares, la formación de bromo puede transcurrir a través de la formación del compuesto intermedio BrCl que en exceso de Br^- conduce rápidamente a la formación de Br_2 .



Por otra parte, de acuerdo con la información bibliográfica existente podemos decir que cuando en disolución tenemos Br_2 en presencia de Br^- se va a producir la formación de la especie Br_3^- , en un proceso de equilibrio rápido que está muy desplazado hacia la formación del Br_3^- .



Teniendo en cuenta la información bibliográfica para procesos similares con otros agentes clorantes y los comentarios realizados en los párrafos anteriores, se puede plantear el siguiente mecanismo de reacción.



Los equilibrios incluidos en el mecanismo son todos ellos muy rápidos, por lo que la velocidad de la reacción vendrá determinada por las etapas:

$$v = k_1 [\text{Br}^-] [\text{NCNMPT}] + k_2 [\text{Br}^-] [\text{NCNMPT}^+]$$

Considerando el equilibrio de ionización de la N-cloramida y realizando un balance de materia a la propia amida, se puede expresar la velocidad de reacción en función de la concentración de N-cloramida total:

$$[\text{NCNMPT}]_T = [\text{NCNMPT}] + [\text{NCNMPT}^+]$$

$$v = k_1 \times [\text{Br}^-] \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} [\text{NCNMPT}]_T + k_2 \times [\text{Br}^-] \times \frac{[\text{H}^+]}{K_1 + [\text{H}^+]} [\text{NCNMPT}]_T$$

De acuerdo con la información deducida del trabajo de Pitman y col¹⁰², el valor del pK_1 debe ser menor que cero por lo que, en nuestras condiciones de trabajo, $K_1 > [H^+]$, la ecuación de velocidad se simplifica quedando reducida a:

$$v = \left(k_1 + k_2 \frac{[H^+]}{K_1} \right) \times [Br^-] \times [NCNMPT]_T$$

Además, teniendo en cuenta que los estudios se han realizado en condiciones de concentraciones de Br^- y de $HClO_4$ mucho mayores que la concentración de NCNMPT, puede tomarse como válida la aproximación de que durante la reacción tanto la concentración de Br^- como la concentración de H^+ han permanecido prácticamente constantes, por lo que la expresión anterior se puede simplificar en el producto de una constante (k_{obs}) por la concentración de N-cloramida total.

$$v = k_{obs} \times [NCNMPT]_T$$

En donde:

$$k_{obs} = \left(k_1 + k_2 \frac{[H^+]}{K_1} \right) \times [Br^-]$$

El mecanismo de reacción propuesto conduce a una ecuación de velocidad concordante con los resultados experimentales obtenidos ya que justifica:

- el orden uno con respecto a la NCNMPT,
- el orden uno con respecto a la concentración de Br^- y,
- el aumento de la velocidad a medida que aumenta la concentración de ácido perclórico. La ecuación de velocidad deducida del mecanismo permite obtener además la constante de velocidad para la etapa en la que interviene la especie neutra de la N-cloramida, k_1 , que se corresponde con el valor de la ordenada en el origen obtenida en el ajuste lineal de los datos de la influencia de la concentración de ácido perclórico.

$$k_1 = (1,6 \pm 0,4) \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1} = (0,027 \pm 0,007) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Por otra parte, a partir del valor de la pendiente obtenida en dicha influencia se podría obtener el valor de la constante de velocidad k_2 , si se conociera el valor de la constante de equilibrio K_1 . Sin embargo, dado que se desconoce este valor y teniendo en cuenta las aproximaciones antes realizadas ($K_1 \gg [H^+]$), sólo se puede decir que esta constante de velocidad k_2 , correspondiente a la etapa en la que interviene la especie de N-cloramida protonada ha de ser mayor que $10^3 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$.

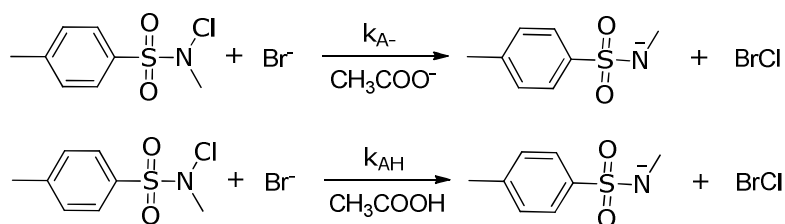
$$k_2 = (1,25 \pm 0,04) \times 10^3 \text{ K}_1 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \Rightarrow k_2 > 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Los resultados nos indican que la formación de Br_3^- está favorecida a altas concentraciones de protones y la reacción se hace tan rápida que, llegado un momento este método no es adecuado para el seguimiento de la reacción y, sería necesario recurrir a la técnica espectrofotométrica de flujo detenido, dado que a concentraciones $[\text{HClO}_4] = 0,05 \text{ M}$ el $t_{1/2}$ es del orden de 13 s.

Para realizar el estudio cinético a pH mayores que 3, ha sido necesario recurrir a la utilización de disoluciones reguladoras para mantener constante la concentración de protones. La utilización de estas disoluciones ocasiona un problema adicional, el hecho de que algunas de estas especies utilizadas como reguladores pueden tener un efecto catalítico sobre la reacción.

En este sentido, se puede indicar que cuando se utilizan disoluciones de tampón $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ para llevar a cabo la reacción en el intervalo de $\text{pH}=3,8-5,6$, la velocidad de la reacción y por tanto la constante de velocidad k_{obs} tienen valores mayores que los previstos para la reacción en ausencia de procesos catalíticos.

Por tanto, cuando estas especies existen en disolución en el mecanismo de reacción es necesario introducir dos posibles etapas catalíticas en las que intervienen la especie ácida o la base conjugada del tampón utilizado para mantener constante el pH.



Teniendo en cuenta que en cada experiencia tanto la concentración de bromuro como la concentración de protones son constantes, realizando un balance de materia para la N-cloramida total ($[\text{NCNMPT}]_{\text{T}}$) y para el tampón ($[\text{HA}]_{\text{T}}$), la ecuación de velocidad queda de la forma:

$$\begin{aligned} v = & k_1 [\text{Br}^-][\text{NCNMPT}] + k_2 [\text{Br}^-][\text{NCNMPT}^+] + \\ & + k_{\text{A}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{Br}^-][\text{NCNMPT}] + k_{\text{AH}} [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{Br}^-][\text{NCNMPT}] \end{aligned}$$

$$v = k_{\text{obs}} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$k_{\text{obs}} = \left(k_1 + k_2 \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + k_{A^-} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{AH}]_T + k_{\text{AH}} \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{AH}]_T \right) \times [\text{Br}^-]$$

$$k_{2\text{nd}} = k_1 + k_2 \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + k_{A^-} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{AH}]_T + k_{\text{AH}} \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} [\text{AH}]_T$$

La pendiente de los ajustes de $k_{2\text{nd}}$ frente $[\text{HA}]_T$, es función de la concentración de protones y de la constante de disociación del ácido acético (K_a) y tiene la forma siguiente:

$$\text{Pdte} = k_{A^-} \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} + k_{\text{AH}} \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

Con el fin de calcular k_{HA} y k_{A^-} se reorganiza la ecuación anterior:

$$\text{Pdte} \times \frac{K_a + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = k_{\text{AH}} + \left(k_{A^-} - k_{\text{AH}} \right) \times \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

En la Figura 3.4.2.1-8 se representan los valores de la Tabla 3.4.2.1-4. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos representados en la Figura 3.4.2.1-8, de acuerdo con la ecuación anterior, nos permite calcular las constantes catalíticas k_{AH} y k_{A^-} , obteniéndose los valores:

$$k_{A^-} = 4,0 \pm 0,2 \text{ M}^{-2}\text{min}^{-1} = 0,067 \pm 0,003 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{AH}} = 0,074 \pm 1,3 \text{ M}^{-2}\text{min}^{-1} = 0,001 \pm 0,022 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

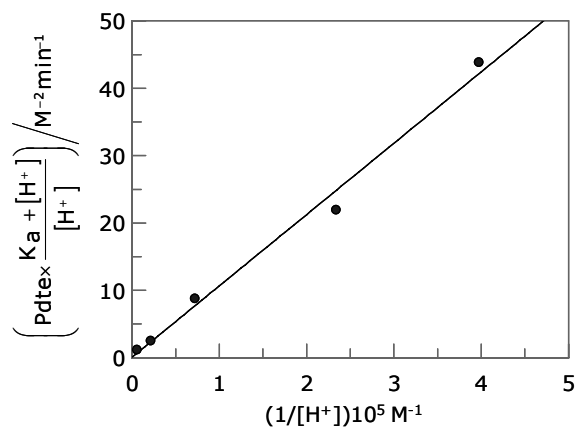
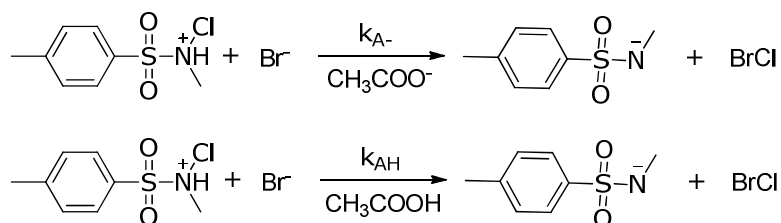


Figura 3.4.2.1-8: Influencia de la concentración de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. Cálculo de las constantes catalíticas a partir de los catos de la Tabla 3.4.2.1-4.

Si se considera que la especie protonada de la NCNMPT interviene en las etapas catalíticas habría que incluir también las siguientes etapas:



Realizando un tratamiento similar se obtendría en este caso una expresión para la constante de segundo orden k_{2nd} .

$$\begin{aligned}
 k_{2nd} = k_1 + k_2 \frac{[H^+]}{K_1} + & \left(k_{A^-} \times \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \times \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right) [AH]_T \\
 & + \left(k_{AH} \times \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \times \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \right) [AH]_T
 \end{aligned}$$

En donde se ve que la dependencia de la pendiente de la representación k_{2nd} vs. $[AH]_T$ conduciría a una pendiente que presenta una dependencia con la

concentración de protones diferente a la obtenida en el caso anterior, tal como se puede ver en la ecuación.

$$Pdte = k_{A^-} \times \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \times \frac{K_a}{K_a + [H^+]} + k_{AH} \times \frac{1}{K_1 + [H^+]} \times \frac{[H^+]^2}{K_a + [H^+]}$$

Esta ecuación puede escribirse también de la forma:

$$Pdte \times \frac{K_a + [H^+]}{[H^+]} = k_{A^-} \times \frac{K_a}{K_1} + k_{AH} \times \frac{1}{K_1} \times [H^+]$$

En la Figura 3.4.2.1-9 puede observarse que los resultados experimentales no se ajustan a este tipo de ecuación por lo que la intervención de la especie protonada en los procesos catalíticos utilizando el tampón CH_3COOH/CH_3COO^- se debe descartar.

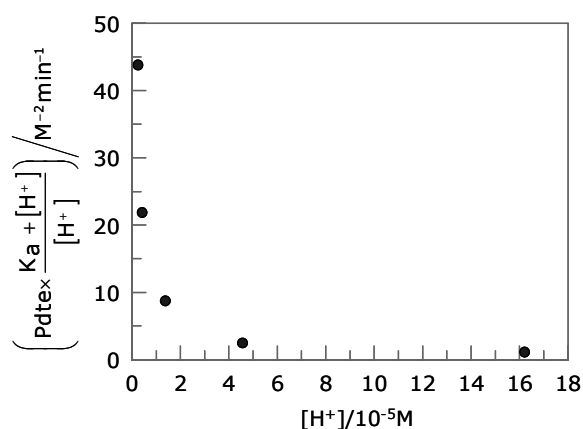


Figura 3.4.2.1-9: Influencia de la concentración de CH_3COOH/CH_3COO^- . Cálculo de las constantes catalíticas para el proceso de catálisis con intervención de la $NCNMPH^+$.

Los resultados obtenidos en esta parte de este trabajo son similares a los que se encuentran en la bibliografía para el estudio de las reacciones de oxidación del ion Br^- con $HOCl^7$ o con N-cloraminas³⁰.

La información cinética se puede resumir en los siguientes puntos:

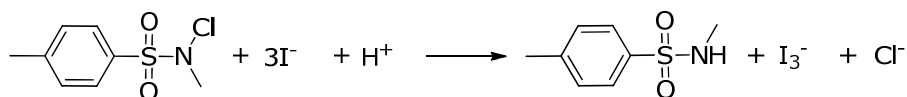
- reacción de orden uno con respecto a la concentración de ion Br^- ,
- reacción de orden uno con respecto a la concentración de la NCNMPT,
- en presencia de exceso de haluro, tiene lugar la formación del ion trihaluro, Br_3^- ,
- reacción de oxidación catalizada por ácidos y bases; lo cual es importante cuando el pH es controlado por disoluciones reguladoras que pueden ejercer un efecto catalítico importante,
- dependencia compleja de la velocidad con el pH del medio.

En medios ácidos la reacción es rápida con formación de Br_3^- y puede ser utilizada para la determinación cuantitativa de la N-clorosulfonamida presente en el medio.

3.4.2.2 REACCIÓN DE N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA CON IODURO

El ion ioduro forma compuestos en los que el iodo actúa con estado de oxidación -1. El ion ioduro es esencial para la vida; el iodo es un elemento químico constituyente de muchos alimentos que es transformado a ion ioduro en el tracto intestinal y transportado a través del torrente sanguíneo hasta la glándula tiroidea donde tiene lugar la síntesis de las hormonas tiroideas que regulan la temperatura corporal, el crecimiento celular, el metabolismo y la formación de glóbulos rojos. Las disoluciones de ioduro poseen la propiedad de ser bactericidas y antisépticas.

Cuando una disolución de NCNMPT se pone en contacto con una disolución de ioduro en medio ácido, se produce la rápida formación del ion triyoduro en una reacción que se puede utilizar para la determinación cuantitativa del compuesto clorado:

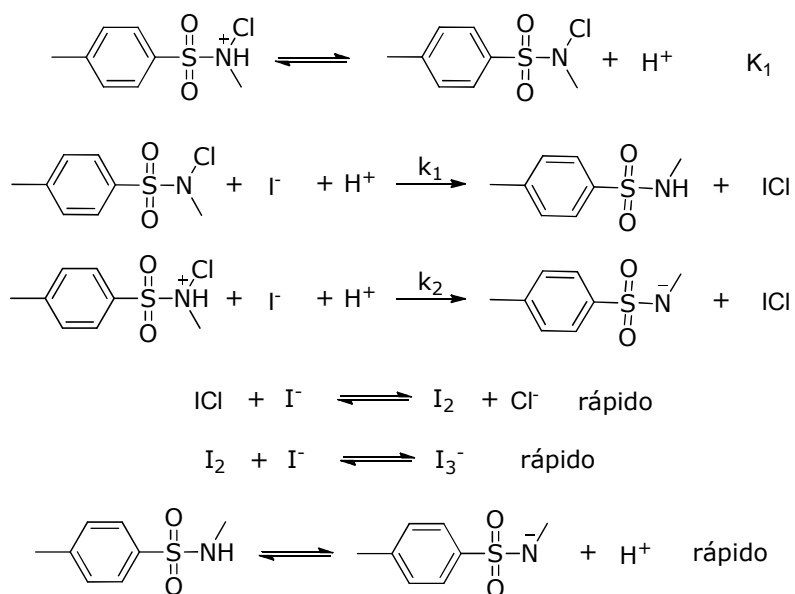


Estudios realizados utilizando cloramida-T²⁸⁶ (CAT) y cloramida-B²⁸⁷ (CAB) con ioduro han permitido establecer el mecanismo para este tipo de reacciones, por lo que en este trabajo no se va a estudiar en profundidad la cinética de esta reacción limitándonos a comprobar el orden de reacción con respecto a la concentración de

²⁸⁶ J. M. Antelo, J. Casado, A. Varela, J. M. Cachaza, An. Quim., 75, 625 (1979).

²⁸⁷ J. M. Antelo, F. Arce, J. Casado, A. Varela, An. Quim., 76, 100 (1980).

NCNMPT, el orden con respecto a la concentración de ioduro y, calcular una constante cinética de orden dos que nos permita discutir las relaciones estructura-reactividad de todas las reacciones estudiadas en este trabajo. De acuerdo con esto, el mecanismo de reacción propuesto para este tipo de reacciones sería el siguiente:



Realizando un tratamiento similar al realizado en el caso de la reacción con Br^- , la ecuación de velocidad en este caso será de la forma:

$$v = k_1 [\text{I}^-] [\text{NCNMPT}] + k_2 [\text{I}^-] [\text{NCNMPT}^+]$$

$$v = k_1 \times [\text{I}^-] \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} [\text{NCNMPT}]_T + k_2 \times [\text{I}^-] \times \frac{[\text{H}^+]}{K_1 + [\text{H}^+]} [\text{NCNMPT}]_T$$

De acuerdo con la información deducida del trabajo de Pitman y col¹⁰², el $\text{p}K_1$ es menor que cero por lo que en nuestras condiciones de trabajo, $K_1 > [\text{H}^+]$, y la ecuación de velocidad se simplifica quedando reducida a:

$$v = \left(k_1 + k_2 \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right) \times [\text{I}^-] \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$v = k_{\text{obs}} \times [\text{NCNMPT}]_T$$

$$k_{\text{obs}} = \left(k_1 + k_2 \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \right) \times [\text{I}^-]$$

$$k_{2\text{nd}} = k_1 + k_2 \frac{[\text{H}^+]}{K_1}$$

siendo

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{I}^-]}$$

Los experimentos realizados que se van a dar cuenta a continuación tienen por objeto confirmar la validez del mecanismo de reacción propuesto.

Estudios previos: selección de la longitud de onda

Con el fin de elegir la longitud de onda adecuada para el seguimiento de la reacción se ha realizado un estudio espectrofotométrico previo de reactivos y mezcla de reacción realizando espectros entre 200 y 400 nm. En la Figura 3.4.2.2-1 se muestra la superposición de estos espectros lo que ha permitido seleccionar la longitud de onda de 353 nm como la más idónea para el estudio de la reacción.

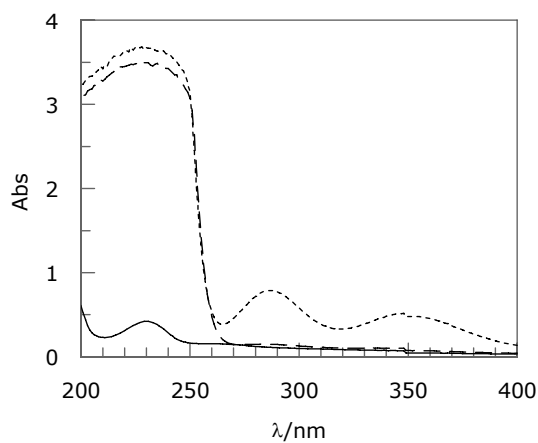


Figura 3.4.2.2-1: Espectros UV-Vis,

— [NCNMPT] = 2×10^{-5} M - - [I⁻] = 0,01 M

----- [NCNMPT] = 2×10^{-5} M, [I⁻] = 0,01 M, [H⁺] = 0,01 M

En medio acuoso el yodo formado durante la reacción reacciona con el exceso de ion yoduro teniendo lugar el equilibrio de formación de la especie: I_3^- . Este equilibrio está muy desplazado hacia la formación de I_3^- y el proceso de formación de esta especie es muy rápido ($K=730^{11}$). La formación de especies X_3^- es característica de los halógenos siendo el ion trioduro el más estable de todos ellos. El ion I_3^- presenta un máximo de absorción a 353 nm siendo su coeficiente de absorptividad molar²⁸⁸, a esta longitud de onda, de $26400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por estas razones se ha elegido el máximo de absorción del I_3^- como la longitud de onda más adecuada para el seguimiento de la reacción.

Utilizando los protocolos establecidos en los capítulos anteriores se ha preparado una disolución de NCNMPT (0,05 M) en acetonitrilo cada vez que se iba a utilizar y, disoluciones acuosas de NaI (0,1 M), HClO_4 (2,02 M) y NaClO_4 (2 M).

La reacción en medio ácido es muy rápida, con $t_{1/2}$ menores que 0,01 s, por lo que la reacción tendrá que ser estudiada utilizando el espectrofotómetro de flujo detenido; además, para minimizar la cantidad de acetonitrilo presente en la mezcla de reacción se ha utilizado el equipo con mezclado asimétrico.

Orden de reacción con respecto a la concentración de NCNMPT

El estudio de esta reacción se ha realizado en condiciones de aislamiento siendo la N-cloramida el reactivo en defecto. En la información bibliográfica disponible se indica que estas reacciones son de orden uno con respecto a la concentración de N-cloramida y, en la Figura 3.4.2.2-2 se muestra un ejemplo del buen ajuste de los datos Abs vs. t a la ecuación integrada de orden uno.

Los experimentos se han realizado entre seis y diez veces, representándose aquí los valores medios obtenidos para cada uno de los experimentos realizados.

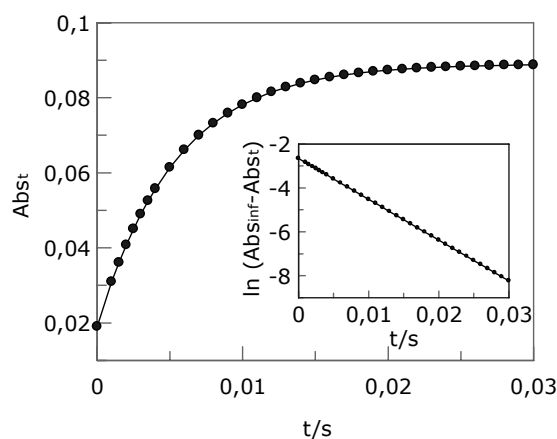


Figura 3.4.2.2-2: Ajuste de los datos experimentales a la ecuación integrada de orden uno. $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-5}$ M, $[I^-]=5 \times 10^{-4}$ M, $[H^+]=0,05$ M.

Influencia de la concentración de I^-

Para determinar el orden de reacción con respecto a la concentración de iones yoduro se han realizado unas series de experiencias en las que se ha variado la concentración de yoduro manteniendo constantes la concentración de NCNMPT, la temperatura, la concentración de ácido y la fuerza iónica.

La concentración de yoduro se ha variado entre 2×10^{-4} y 8×10^{-4} M. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4.2.2-1, en donde se puede observar un aumento lineal de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones yoduro. La información bibliográfica nos indica que esta reacción es de orden uno con respecto a la concentración de yoduro, por lo que la constante de orden dos sería:

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs}}{[I^-]}$$

Las constantes así calculadas se incluyen también en la tabla y, su constancia en todo el intervalo nos permite confirmar que efectivamente la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de yoduro.

El valor medio de k_{2nd} para una concentración de ácido perclórico 0,05 M es:

$$[HClO_4] = 0,05 \text{ M} \Rightarrow k_{2nd} = (31 \pm 2) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Tabla 3.4.2.2-1: Influencia de la concentración de iones I^- sobre k_{obs} . $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-5}$ M, $[HClO_4]=0,05$ M.

$[I^-]/M$	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^4 M^{-1} s^{-1}$
0,0002	67 ± 4	33 ± 2
0,0004	112 ± 6	28 ± 1
0,0005	161 ± 5	32 ± 1
0,0006	186 ± 7	31 ± 1
0,0008	250 ± 10	31 ± 1

En la Figura 3.4.2.2-3 se muestra gráficamente el cumplimiento del orden uno con respecto a la concentración de yoduro. Como resultado del ajuste lineal realizado se ha obtenido: un valor para la ordenada en el origen compatible con cero (0 ± 10) y un valor para la pendiente de $(31 \pm 2) \times 10^4$ siendo el coeficiente de correlación $r=0,9947$.

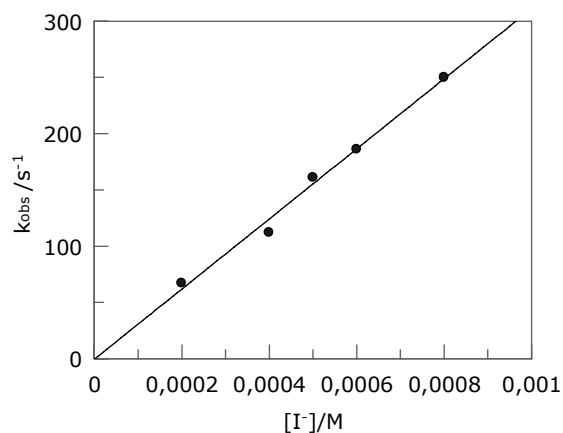


Figura 3.4.2.2-3: Influencia de la concentración de iones I^- sobre k_{obs} . $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-5}$ M, $[H^+]=0,05$ M.

Influencia de la concentración de ácido perclórico

Se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido sobre la constante de velocidad, en un conjunto de experiencias en las que se ha variado únicamente la concentración de ácido perclórico manteniendo el resto de las variables experimentales constantes.

En la Tabla 3.4.2.2-2 se resumen los resultados experimentales obtenidos para seis experimentos realizados con concentraciones de perclórico entre 0,005 y 0,050 M. Se puede observar que en este intervalo de concentración la velocidad se mantiene prácticamente constante, lo cual nos indica que el término de la ecuación de velocidad deducida del mecanismo correspondiente a la etapa en la que interviene la cloramida protonada, k_2 , debe ser despreciable frente a la etapa k_1 , en el intervalo de ácido perclórico estudiado.

Tabla 3.4.2.2-2: Influencia de la concentración de ácido perclórico sobre k_{obs} . $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[NCNMPT]=10^{-5}$ M, $[I^-]=5 \times 10^{-4}$ M

$[HClO_4]/M$	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^{-4} M^{-1} s^{-1}$
0,005	151 ± 7	30 ± 1
0,010	157 ± 6	31 ± 1
0,020	158 ± 4	$31,6 \pm 0,8$
0,030	159 ± 5	32 ± 1
0,040	160 ± 4	$32,0 \pm 0,8$
0,050	161 ± 5	32 ± 1

Influencia del porcentaje de CH_3CN

Dado que se ha utilizado una disolución de N-cloramida disuelta en CH_3CN , se ha estudiado la influencia sobre la constante de velocidad del porcentaje de CH_3CN presente en el medio de reacción. Se han realizado experiencias con cuatro porcentajes de acetonitrilo diferentes, manteniendo constantes el resto de las condiciones experimentales.

Los resultados se recogen en la Tabla 3.4.2.2-3, donde se puede observar que el aumento de la concentración de CH_3CN disminuye la velocidad de reacción. El aumento de un 50% la cantidad de CH_3CN hace disminuir la constante de velocidad de la reacción hasta un 55%, observándose además que esta disminución es lineal, como se puede ver en la Figura 3.4.2.2-5.

Tabla 3.4.2.2-3: Influencia del % CH₃CN sobre k_{obs} . $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=10^{-5}$ M, $[\text{I}^-]=5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{HClO}_4]=0,05$ M.

% CH ₃ CN	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,8	149 ± 6	30 ± 1
15	127 ± 5	25 ± 1
35	102 ± 6	20 ± 1
50	67 ± 1	$13,4 \pm 0,2$

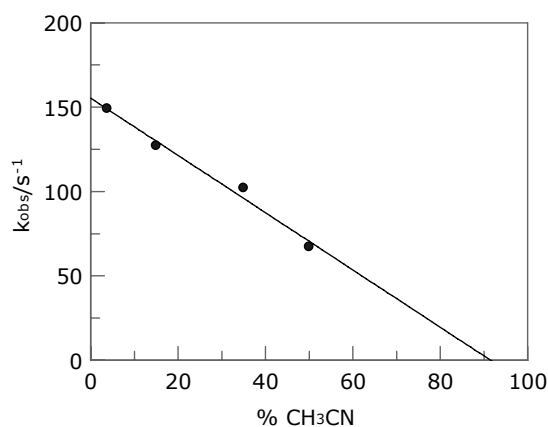


Figura 3.4.2.2-5: Influencia del % CH₃CN sobre k_{obs} . $\lambda=350$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=10^{-5}$ M, $[\text{I}^-]=5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{HClO}_4]=0,05$ M.

En los estudios cinéticos realizados, el sistema de reacción se ha obtenido mezclando un volumen de NCNMPT en acetonitrilo con 25 volúmenes de disolución acuosa de los restantes reactivos, por lo que en la mezcla de reacción ha existido un porcentaje de acetonitrilo del orden de 3,8 %. Dado que todos los experimentos se han realizado en estas condiciones, salvo el estudio de la influencia de acetonitrilo, no se ha realizado ninguna corrección debida a la presencia de este disolvente ya que las conclusiones que se han obtenido son perfectamente válidas sin necesidad de hacer corrección alguna.

Los resultados obtenidos, en esta parte de este trabajo, son similares a los que se encuentran en la bibliografía para el estudio de las reacciones de oxidación del ion I^- con HOCl^6 o con N-cloraminas³⁰.

3.4.2.3 Resumen de resultados

Las N-clorosulfonamidas (CAT, CAB, DCT, DCB y NCNMPT) presentan todas ellas la característica de poseer un átomo de cloro en esta de oxidación +1, Cl^+ , por lo que pueden actuar como oxidantes y, en este sentido pueden oxidar a distintos compuestos orgánicos. Las reacciones de estas especies con haluros tienen gran interés porque en el proceso de oxidación que tiene lugar dan origen a halógenos en reacciones cuantitativas, que en muchos casos son utilizadas para la valoración cuantitativa de estas N-clorosulfonamidas. Además de otras aplicaciones importantes, estas reacciones también tienen un gran interés en la medicina porque permiten la introducción de isótopos de iodo que pueden ser utilizados como marcadores.

El estudio cinético de algunas de estas reacciones ha sido documentado en la bibliografía encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración del ion haluro y de orden uno con respecto a la concentración de N-clorosulfonamida y, que son reacciones catalizadas por ácidos y bases. En el caso de la NCNMPT no se dispone de estos estudios porque ha sido muy poco utilizada y, los pocos resultados que se han planteado aquí para el estudio de la reacción de oxidación de Br^- y I^- con NCNMPT, han sido realizados exclusivamente para comprobar si el comportamiento cinético de esta N-clorosulfonamida era similar al que se obtiene con otras N-clorosulfonamidas ya estudiadas.

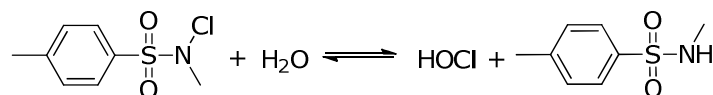
La información obtenida permite confirmar que en la reacción de NCNMPT con Br^- y con I^- se produce una rápida oxidación de los haluros para obtener el halógeno correspondiente y, si la reacción se realiza en exceso de ion haluro (X^-) se va a formar en un proceso de equilibrio rápido el ion trihaluro correspondiente (X_3^-) Estos iones trihaluros presentan absortividades molares muy elevadas lo que permite realizar el seguimiento de la reacción utilizando métodos espectrofotométricos.

3.4.3 REACCIÓN DE HIDRÓLISIS DE N-CLORO-N-METIL-P-TOLUENSULFONAMIDA

En este apartado se resumen los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de hidrólisis de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.

Se ha comprobado que cuando compuestos del tipo CAB, CAT o NCNMPT se encuentran en medio básico sufren procesos de hidrólisis que conducen a la formación de HOCl o ClO⁻. El estudio cinético de la reacción de la NCNMPT con OH⁻ permite determinar la constante de velocidad y así poder discutir si este proceso va a tener importancia en las reacciones de cloración de aminas con este agente clorante.

La información bibliográfica disponible para distintas N-clorosulfonamidas indica que en disolución acuosa se puede producir la hidrólisis de estos compuestos; en el caso de la NCNMPT la reacción que tiene lugar es:



Al realizar estudios previos para buscar las condiciones más idóneas de trabajo, se ha comprobado que en medio ácido las experiencias realizadas nos indican que el proceso de hidrólisis de producirse es muy lento dado que los estudios espectrofotométricos realizados en mezclas de reacción muestran que en 24 horas no se produce ninguna modificación en las curvas espectrofotométricas. Sin embargo, en medio básico si se ha observado modificaciones sensibles en los espectros, en ese período de 24 horas, lo que ha permitido diseñar experiencias para el estudio de esta reacción.

Reactivos

Para la realización de este estudio se han preparado diversas disoluciones siguiendo los protocolos establecidos en el capítulo 3.1.1

- Disolución de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida 0,013 M: se ha preparado diariamente por pesada del producto sintetizado en el laboratorio, utilizando acetonitrilo como disolvente.
- Disolución de N-metil-p-toluensulfonamida 0,1 M.
- Disolución de hidróxido sódico 3,85 M.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.

Instrumental

Para los estudios previos y para el seguimiento de la reacción se han utilizado los equipos descritos en el capítulo 3.1.1.

- Espectrofotómetro UV-Vis: se ha utilizado para la realización de los espectros.
- Termostato.
- Espectrofotómetro de flujo detenido: se ha utilizado para el seguimiento de la reacción, con mezclado asimétrico.

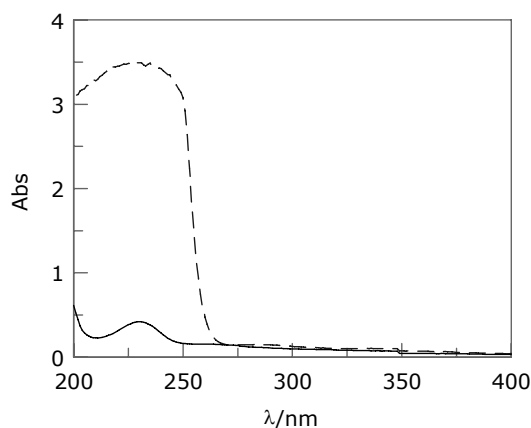


Figura 3.4.3-1: Espectros UV-Vis en medio ácido. — [NCNMPT]= 2×10^{-5} M, - - - [NCNMPT]= 2×10^{-5} M, $[H^+]=0,01$ M.

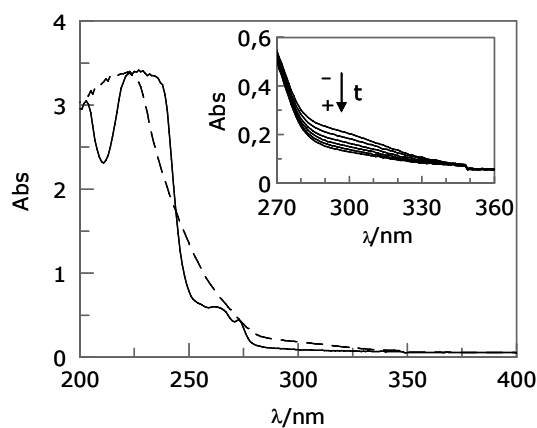


Figura 3.4.3-2: Espectros de absorción UV-Vis en medio básico. — [NCNMPT]= 5×10^{-4} M, - - - [NCNMPT]= 5×10^{-4} M, $[OH^-]=0,05$ M.

Estudios previos

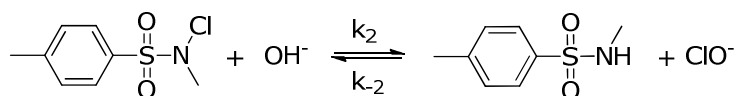
Con el fin de poner a punto el método para el seguimiento de la reacción, se ha realizado un estudio espectrofotométrico previo de los reactivos y del sistema de reacción en las mismas condiciones que se han utilizado en los estudios cinéticos.

En la Figura 3.4.3-2, se muestran los espectros UV de la N-cloramida y de la mezcla de reacción (iones OH^- y N-cloramida), en un rango de 240 a 400 nm. Se puede observar que en estas condiciones por encima de 280 nm se produce un aumento de la absorbancia con el tiempo, eligiéndose la longitud de onda de 292 nm, correspondiente al máximo de absorción del ClO^- ($\epsilon_{\text{max}} = 350 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁸, como la más adecuada para realizar el seguimiento de la reacción.

Orden de reacción con respecto a la concentración de NCNMPT

La reacción objeto de este estudio es la reacción de hidrólisis de la N-cloramida en medio básico. Se trata de una reacción de equilibrio por lo que es necesario tener en cuenta la velocidad del proceso directo e inverso en el estudio cinético de la reacción.

En medio alcalino el equilibrio de hidrólisis se puede escribir de la forma:



La expresión para la velocidad de reacción del equilibrio estará determinada por dos términos, uno referido a la reacción directa y el otro referido a la reacción inversa. Ambas reacciones se corresponderían con reacciones de orden dos y, para facilitar su tratamiento cinético se utilizarán condiciones experimentales que permitan utilizar la aproximación de aislamiento en el estudio de cada una de estas reacciones. Cuando la reacción se inicia por mezcla de NCNMPT con iones OH^- la velocidad del proceso de hidrólisis se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$v = \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k_2 [\text{NCNMPT}][\text{OH}^-] - k_{-2} [\text{NMPT}][\text{ClO}^-]$$

Para que en la reacción directa se pueda aplicar la condición de aislamiento, las experiencias se han realizado utilizando concentraciones de iones OH^- al menos 50 veces superiores que la concentración de N-cloramida.

Condiciones de aislamiento: $[\text{OH}^-] \gg [\text{NCNMPT}]$

$[\text{OH}^-] \cong \text{constante durante la reacción}$

Para trabajar en condiciones de aislamiento en la reacción inversa, ha sido necesario introducir en el medio de reacción una cantidad conocida de N-metil-p-toluensulfonamida (NMPT), al menos diez veces superior con respecto a la NCNMPT, por lo que durante la reacción la concentración de NMPT ha permanecido prácticamente constante.

En estas condiciones la ecuación de velocidad se simplifica:

$$v = \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k_1 [\text{NCNMPT}] - k_{-1} [\text{ClO}^-]$$

en donde:

$$k_1 = k_2 [\text{OH}^-]$$

$$k_{-1} = k_{-2} [\text{NMPT}]$$

La ecuación de velocidad integrada para esta ecuación diferencial es de la forma:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

Donde x es la cantidad de N-cloramida que ha reaccionado en un tiempo t ó la cantidad de ClO^- que se ha formado en ese tiempo t y x_e es la cantidad de N-cloramida que ha reaccionado al alcanzar el equilibrio ó la cantidad de ClO^- que se ha formado al alcanzar el equilibrio.

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, la expresión de la ecuación de velocidad integrada expresada en función de las absorbancias se puede escribir como:

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = (k_1 + k_{-1})t$$

o bien:

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = k_{\text{obs}} t$$

Expresada en forma exponencial:

$$A_t = A_\infty - (A_0 - A_\infty)e^{-k_{\text{obs}}t}$$

siendo: $k_{\text{obs}} = k_1 + k_{-1}$

o lo que es lo mismo: $k_{\text{obs}} = k_2 [\text{OH}^-] + k_{-2} [\text{NMPT}]$

Para realizar el seguimiento de la reacción se ha utilizado un espectrofotómetro de flujo detenido con mezclado asimétrico, que nos ha permitido obtener valores de absorbancia a distintos tiempos. El buen ajuste de estos valores a la ecuación anterior nos ha permitido calcular la constante k_{obs} y justificar el orden uno directo con respecto a la concentración de N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida y el orden uno con respecto a la concentración de ClO^- en la reacción inversa. En la Figura 3.4.3-3 puede observarse un ejemplo de las cinéticas obtenidas en este estudio.

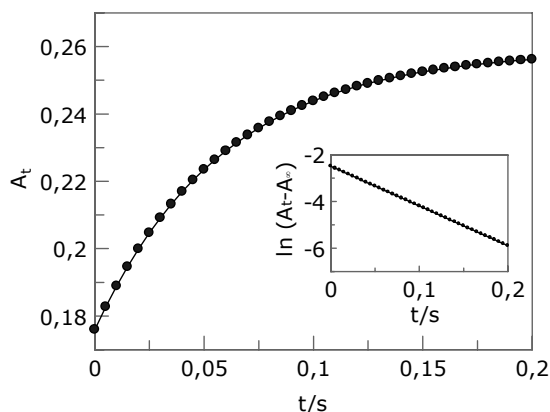


Figura 3.4.3-3: Ajuste de pseudo-orden uno. $\lambda = 292 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,5 \text{ M}$, $[\text{NCNMPT}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NMPT}] = 0,0042 \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 0,025 \text{ M}$.

Todos los experimentos se han realizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y a una fuerza iónica $0,5 \text{ M}$ que se ha conseguido adicionando la cantidad necesaria de una disolución de $\text{NaClO}_4 \text{ } 2 \text{ M}$.

Cada experimento se ha realizado entre seis y diez veces, encontrándose que la desviación de los resultados con respecto a la media era menor del 3%. Los datos cinéticos que se incluyen se corresponden a los valores medios obtenidos para cada experimento.

Influencia de la concentración de N-metil-p-toluensulfonamida y de la concentración de OH⁻

Se ha estudiado la influencia de la concentración de N-metil-p-toluensulfonamida (NMPT) sobre la constante de velocidad. Para ello se han diseñado una serie de experiencias en las que se ha modificado la concentración de NMPT permaneciendo todas las demás variables constantes: temperatura, fuerza iónica, la concentración de NCNMPT y la concentración de iones OH⁻.

El estudio de esta influencia se ha realizado utilizando seis concentraciones de OH⁻ diferentes, lo que va a permitir también discutir la influencia de la concentración de OH⁻ sobre la velocidad de reacción y poder así calcular las constantes cinéticas del proceso directo y del proceso inverso. En la Tabla 3.4.3-1 se presentan todos los resultados cinéticos obtenidos.

Puede observarse que los valores de la constante k_{obs} aumenta al aumentar la concentración de NMPT mientras se mantiene constante la concentración de OH⁻ y, aumenta al aumentar la concentración de OH⁻ mientras se mantiene constante la concentración de NMPT.

A partir de los valores de esta tabla, se pueden calcular las constantes de velocidad k_2 y k_{-2} haciendo uso de todos los valores experimentales, para ello reorganizamos la ecuación de la constante k_{obs} quedando de la forma:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{OH}^-]} = k_2 + k_{-2} \frac{[\text{NMPT}]}{[\text{OH}^-]}$$

O bien:

$$\frac{k_{\text{obs}}}{[\text{NMPT}]} = k_2 \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NMPT}]} + k_{-2}$$

En las figuras 3.4.3-4 y 3.4.3-5 se muestran las representaciones de estas dos ecuaciones pudiendo observarse la buena linealidad de los datos en ambos casos y, por ajustes por mínimos cuadrados se pueden calcular los valores de las constantes cinéticas, obteniéndose a partir de las pendientes de estas representaciones los siguientes resultados:

$$k_2 = (301 \pm 4) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-2} = (864 \pm 29) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabla 3.4.3-1: Influencia de la concentración de NMPT sobre k_{obs} . $\lambda=292$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[\text{NCNMPT}]=5 \times 10^{-4}$ M.

$[\text{OH}^-]/\text{M}$	$[\text{NMPT}]_{\text{T}}/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0,050	0,0050	20 ± 1
0,050	0,0075	22 ± 1
0,050	0,010	24 ± 1
0,050	0,015	28 ± 2
0,050	0,020	33 ± 2
0,075	0,0050	26 ± 1
0,075	0,0075	28 ± 1
0,075	0,010	31 ± 2
0,075	0,015	34 ± 1
0,075	0,020	38 ± 2
0,10	0,0050	32 ± 1
0,10	0,0075	35 ± 1
0,10	0,010	37 ± 2
0,10	0,015	42 ± 2
0,10	0,020	44 ± 3
0,125	0,0050	41 ± 3
0,125	0,0075	44 ± 2
0,125	0,010	46 ± 2
0,125	0,015	49 ± 2
0,125	0,020	53 ± 2
0,150	0,0050	51 ± 1
0,150	0,0075	51 ± 2
0,150	0,010	54 ± 3
0,150	0,015	58 ± 2

Los valores obtenidos para k_2 son del mismo orden de magnitud que los dados en la bibliografía para compuestos similares.

A partir de estos resultados se puede calcular la constante de equilibrio para el proceso de hidrólisis de la NCNMPT, obteniéndose en la zona de trabajo en la que se ha realizado el estudio en medio alcalino, $[\text{OH}^-] > 0,050 \text{ M}$, un valor de:

$$K = \frac{k_2}{k_{-2}} = 0,348$$

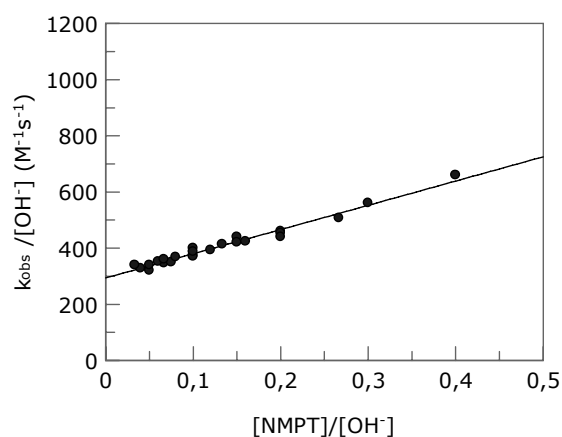


Figura 3.4.3-4: Representación de $k_{\text{obs}}/[\text{OH}^-]$ vs. $[\text{NMPT}]/[\text{OH}^-]$.

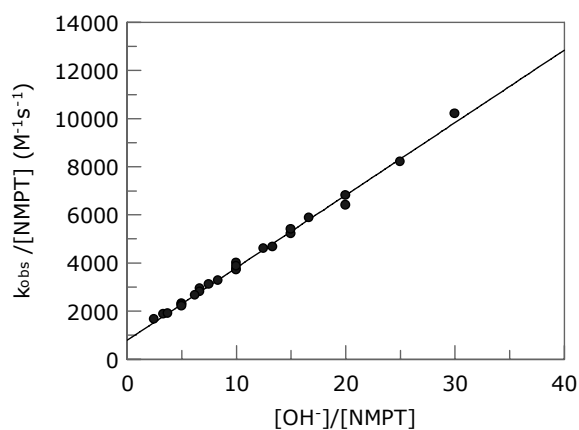


Figura 3.4.3-5: Representación de $k_{\text{obs}}/[\text{NMPT}]$ vs. $[\text{OH}^-]/[\text{NMPT}]$.

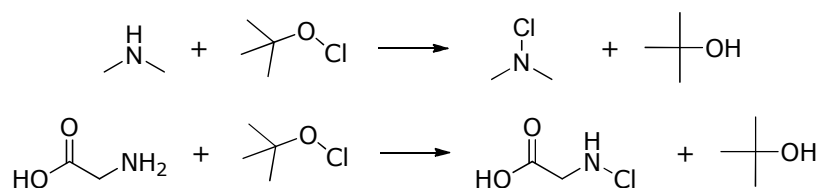
El estudio de esta reacción se ha realizado en medios fuertemente alcalinos comprobándose que en estas condiciones los tiempos de vida media están comprendidos entre 0,035 y 0,012 s; también se ha encontrado que la velocidad de la reacción disminuye al disminuir la concentración de OH^- . En las experiencias previas realizadas se ha podido comprobar que la reacción en medios ligeramente alcalinos o ácidos es mucho más lenta; por lo que en las condiciones que se han utilizado, en el estudio de la reacción de compuestos nitrogenados con la NCNMPT, el proceso de cloración puede estudiarse de forma independiente del proceso de hidrólisis de la NCNMPT.

3.5 REACCIÓN CON TERT-BUTILHIPOCLORITO

3.5.1 REACCIÓN CON AMINAS

Se ha realizado el estudio cinético de las reacción de cloración de glicina (molécula que presenta un grupo amino primario, RNH_2) y de una amina secundaria, dimetilamina ($\text{RR}'\text{NH}$), con $^t\text{BuOCl}$ para obtener valores de las constantes de velocidad, que serán utilizados para justificar un posible mecanismo de reacción y establecer relaciones entre estas constantes de velocidad y características estructurales de estas moléculas, comparando los resultados obtenidos en este trabajo con resultados bibliográficos.

Las reacciones estudiadas se pueden escribir de la siguiente forma:



Reactivos

Para la realización de estos experimentos se han preparado las disoluciones que se indican, siguiendo los protocolos establecidos en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de $^t\text{BuOCl}$ 0,013 M: se ha preparado cada día a partir del reactivo sintetizado en el laboratorio, utilizando como disolvente acetonitrilo.
- Disolución de glicina 0,1 M.
- Disolución de dimetilamina 0,5 M.
- Disolución reguladora: se ha utilizado una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.
- Disolución perclorato sódico 2 M.

Instrumental

Para la realización de los estudios previos y de las experiencias cinéticas se han utilizado los equipos que se indican a continuación y que se han descrito en el capítulo 3.1.1.

- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para los estudios previos.
- Termostato.
- Espectrofotómetro stopped-flow: se ha utilizado para el seguimiento de las reacciones con mezclado asimétrico.
- pH-metro.

3.5.1.1 Reacción de cloración de dimetilamina con ^tBuOCl

La dimetilamina es una amina secundaria que posee numerosas aplicaciones prácticas. Es una materia prima para la fabricación de fármacos, posee un amplio uso en la fabricación tintes, jabones y componentes de limpieza; es importante su utilización como fungicida agrícola y en la industria, como por ejemplo en la síntesis de la dimetilformamida (DMF) y bajo la forma óxido de laurildimetilamina.

La dimetilamina anhidra es un gas licuado comprimido incoloro, de olor acre; es más denso que el aire y extremadamente inflamable. Se descompone al arder produciendo humos tóxicos incluidos óxidos de nitrógeno. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes. La disolución en agua es una base fuerte y, reacciona violentamente con ácidos para dar sales. El clorhidrato es un sólido blanco inodoro.

Estudios previos: selección de la longitud de onda

Para seleccionar la longitud de onda adecuada para el seguimiento de la reacción ha sido necesario realizar espectros UV-Vis de cada uno de los reactivos por separado y de la mezcla de reacción en iguales condiciones, tal y como se muestran en la Figura 3.5.1.1-1 donde puede observarse un máximo de absorción a 265 nm correspondiéndose este máximo a la formación de la N-clorodimetilamina. El estudio se ha realizado a esta longitud de onda.

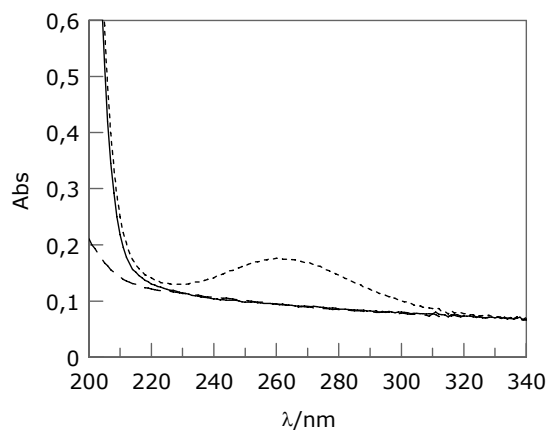


Figura 3.5.1.1-1: Espectros UV-Vis. T = 25 °C.

— — [RR'NH] = 0,02 M, [H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻] = 0,1 M

———— [tBuOCl] = 2 × 10⁻⁴ M

----- Mezcla de reacción

Preparación de las mezclas de reacción

Todas las experiencias se han realizado en condiciones en las que la concentración de amina ha estado en exceso con respecto a la concentración de tBuOCl, por lo que la concentración de amina puede considerarse prácticamente constante en el transcurso de la reacción.

Además, con el propósito de mantener el pH del medio de reacción constante, el estudio se ha realizado en presencia de una disolución reguladora, de este modo nos aseguramos que la concentración de H⁺ ha permanecido constante durante el transcurso de la reacción.

La disolución de tBuOCl se ha preparado cada vez que se quería realizar experiencias cinéticas. El seguimiento de la reacción se ha realizado utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido equipado de un mezclador asimétrico, que ha permitido mezclar un volumen de la disolución de tBuOCl en acetonitrilo con 25 volúmenes de disolución acuosa del resto de los reactivos, minimizándose así el efecto de la presencia del acetonitrilo en el medio de reacción.

Todas las experiencias cinéticas se han realizado a 25 °C y, a una fuerza iónica 0,5 M.

Estas consideraciones nos van a permitir simplificar la expresión para la velocidad de reacción, como veremos a continuación.

Orden de reacción con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$

La expresión general de velocidad para la reacción estudiada se puede escribir de la siguiente forma:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{N-clorodimetilamina}]}{dt} = k [\text{Dimetilamina}]^a [\text{H}^+]^b [{}^t\text{BuOCl}]^c$$

Tal como se ha indicado reiteradamente en los apartados anteriores, la información disponible para este tipo de reacciones indica que el orden de reacción con respecto al $^t\text{BuOCl}$ es uno, $c=1$. Por otra parte, tal como se han diseñado las experiencias, las concentraciones de amina y protones van a permanecer prácticamente constantes durante el tiempo que dura cada experimento, por lo que la ecuación de velocidad se reduce a:

$$v = k_{\text{obs}} [{}^t\text{BuOCl}]$$

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Dimetilamina}]^a [\text{H}^+]^b$$

La ecuación integrada de orden uno quedaría:

$$[{}^t\text{BuOCl}]_t = [{}^t\text{BuOCl}]_0 \times e^{-k_{\text{obs}}t}$$

Teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, esta ecuación puede escribirse de la forma:

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \times e^{-k_{\text{obs}}t}$$

$$\ln(A_t - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{\text{obs}}t$$

Donde A_0 representa la absorbancia inicial, A_t es la absorbancia a un tiempo t , y A_{∞} es la absorbancia cuando se completa la reacción.

Los datos cinéticos absorbancia-tiempo, de cada experiencia, se han analizado con el software incluido en el programa de control de datos del espectrofotómetro de flujo detenido, lo que ha permitido comprobar el ajuste de estos datos a la ecuación integrada de orden uno.

El buen ajuste de los datos a ambas expresiones nos permite comprobar el orden con respecto al $t\text{BuOCl}$, como se muestra en la Figura 3.5.1.1-2.

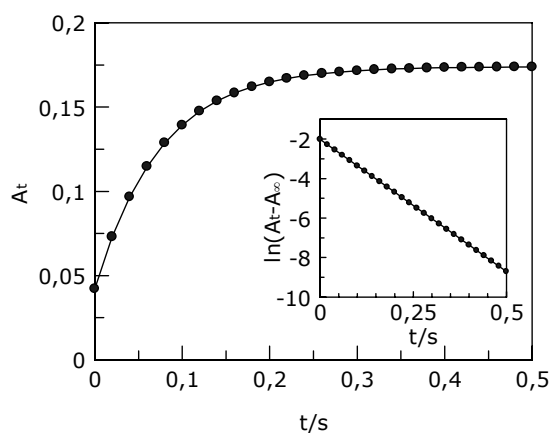


Figura 3.5.1.1-2: Ajuste a la ecuación integrada de orden uno. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $\lambda =265\text{ nm}$, $[t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Dimetilamina}]=0,01\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,01\text{ M}$, $\text{pH}_m=6,05$.

Influencia de la concentración de dimetilamina

Se ha estudiado el efecto de la concentración de dimetilamina sobre la constante de velocidad, variando la concentración de dimetilamina entre 0,005 y 0,035 M. En todos los casos la temperatura, la fuerza iónica, la concentración de disolución reguladora y la concentración de $t\text{BuOCl}$ han permanecido constantes.

Se han realizado tres series de experiencias a pH: 6,04, 6,62 y 6,98 aproximadamente. En la Tabla 3.5.1.1-1 se muestran los resultados obtenidos en cada serie de experiencias; estos datos aparecen representados en la Figura 3.5.1.1-3, donde se puede observar una relación lineal entre ambos parámetros para cada una de las tres series de experiencias realizadas y se puede comprobar que la velocidad de reacción aumenta al aumentar el pH del medio.

Esta relación lineal nos indica que el orden de reacción con respecto a la concentración de dimetilamina es uno, $a=1$.

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Dimetilamina}] [\text{H}^+]^b$$

Pudiendo definirse una constante de orden dos de la forma:

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Dimetilamina}] \Rightarrow k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^c$$

En la Tabla 3.5.1.1-1 se incluyen también los valores de la constante de velocidad de segundo orden, k_{2nd} , calculados para cada experiencia a partir de la relación $k_{obs}/[\text{Dimetilamina}]$. Observándose que en cada serie de experiencias los valores permanecen prácticamente constantes, pudiéndose calcular un valor medio para cada pH.

$$\text{pH} = 6,04 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (1,26 \pm 0,04) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6,62 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (4,3 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6,98 \Rightarrow \overline{k_{2nd}} = (8,1 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tabla 3.5.1.1-1: Influencia de la concentración de dimetilamina. $\lambda=265 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5 \text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1 \text{ M}$.

pH _m	[RR'NH]/M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
6,04	0,0050	$6,9 \pm 0,1$	$1,38 \pm 0,02$	6,05
	0,0075	$9,7 \pm 0,2$	$1,29 \pm 0,03$	6,04
	0,010	$13,1 \pm 0,4$	$1,31 \pm 0,04$	6,04
	0,025	30 ± 1	$1,20 \pm 0,04$	6,04
	0,035	40 ± 2	$1,14 \pm 0,06$	6,04
6,62	0,0050	$20,5 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,1$	6,61
	0,0075	31 ± 1	$4,1 \pm 0,1$	6,63
	0,010	44 ± 2	$4,4 \pm 0,2$	6,61
	0,025	114 ± 4	$4,6 \pm 0,2$	6,61
	0,035	150 ± 4	$4,3 \pm 0,1$	6,63
6,98	0,0050	$42,6 \pm 0,7$	$8,5 \pm 0,1$	6,99
	0,0075	56 ± 2	$7,5 \pm 0,3$	6,98
	0,010	84 ± 4	$8,4 \pm 0,4$	6,97
	0,015	119 ± 6	$7,9 \pm 0,4$	6,97

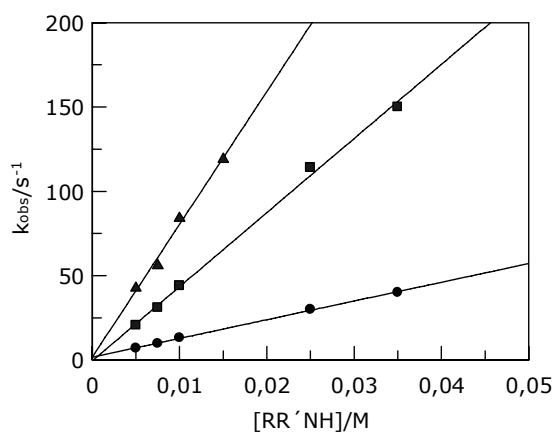


Figura 3.5.1.1-3: Influencia de la concentración de dimetilamina. $\lambda=265$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=5 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1$ M. ● $\text{pH}_m=6,04$, ■ $\text{pH}_m=6,62$, ▲ $\text{pH}_m=6,98$.

En la Tabla 3.5.1.1-2 se recogen los resultados del ajuste lineal, donde se puede observar que la constante de velocidad de orden dos, k_{2nd} , aumenta al aumentar el pH.

Tabla 3.5.1.1-2: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para las series realizadas con dimetilamina en presencia de una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ a distintos valores de pH.

	$\text{pH}_m=6,04$	$\text{pH}_m=6,62$	$\text{pH}_m=6,98$
O.O	$1,6 \pm 0,4$	-6 ± 3	2 ± 6
Pdte.	$(1,11 \pm 0,02) \times 10^3$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,9 \pm 0,5) \times 10^3$
r	0,9995	0,9986	0,9944
$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$(1,11 \pm 0,02) \times 10^3$	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^3$	$(7,9 \pm 0,5) \times 10^3$

Influencia de la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

Se ha estudiado el efecto de la concentración de una disolución reguladora sobre el medio de reacción, variando la concentración de la misma y manteniendo constante la temperatura, la fuerza iónica y las concentraciones de dimetilamina y de $^t\text{BuOCl}$. Se ha observado que un incremento de diez veces en la concentración

de la disolución de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ no produce efecto sobre la constante de velocidad para el proceso de cloración de dimetilamina con $^t\text{BuOCl}$. (Tabla 3.5.1.1-3).

Tabla 3.5.1.1-3: Influencia de la concentración de una disolución de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ sobre k_{obs} . $\lambda=265\text{nm}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{RR}'\text{NH}]=0,01\text{ M}$.

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,010	$13,4 \pm 0,4$	$1,34 \pm 0,04$	6,01
0,025	$13,6 \pm 0,3$	$1,36 \pm 0,03$	6,06
0,050	$13,5 \pm 0,5$	$1,35 \pm 0,05$	6,05
0,075	$13,4 \pm 0,4$	$1,34 \pm 0,04$	6,06
0,10	$14,0 \pm 0,5$	$1,40 \pm 0,05$	6,09

3.5.1.2 Reacción de cloración de glicina con $^t\text{BuOCl}$

El otro estudio realizado ha sido la reacción de formación de la N-cloroglicina a partir de la reacción de tert-butilhipoclorito con glicina.

La glicina también conocida como glicocola, pertenece al grupo de aminoácidos que forman las proteínas de los seres vivos y que es sintetizado por el propio organismo. Es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula. Actúa como un neurotransmisor inhibitor en el sistema nervioso central y, es un reactivo muy importante en la síntesis de un gran número de sustancias.

La glicina es un sólido estable, forma cristales blancos, sin olor. Es soluble en agua. Es un compuesto combustible, nocivo e irritante leve. Da lugar a productos peligrosos en descomposición: óxidos de nitrógeno, amoníaco, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

El estudio realizado ha sido idéntico al descrito para el caso de la dimetilamina, eligiéndose en este caso la longitud de onda de 255 nm como la más idónea para el seguimiento de la reacción, dado que se corresponde con el máximo de absorción de la N-cloroglicina.

La ecuación general de velocidad para este proceso puede escribirse de la forma:

$$v = -\frac{d[t\text{ BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{N-cloroglicina}]}{dt} = k[\text{Glicina}]^a [\text{H}^+]^b [t\text{ BuOCl}]^c$$

Teniendo en cuenta que los estudios se han realizado utilizando el $t\text{BuOCl}$ como reactivo limitante y con la presencia de disoluciones reguladoras para mantener el pH, la ecuación de velocidad se puede simplificar reduciéndose a:

$$v = k_{\text{obs}} [t\text{ BuOCl}]^c$$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{Glicina}]^a [\text{H}^+]^b$$

Dado que la reacción se ha estudiado espectrofotométricamente y teniendo en cuenta la relación entre la absorbancia y la concentración, la ecuación integrada de orden uno puede escribirse de la siguiente forma:

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \times e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Tal como se observa en la Figura 3.5.1.2-1, los resultados experimentales se ajustan a la ecuación integrada de orden uno lo que permite calcular los valores de k_{obs} para cada uno de los experimentos.

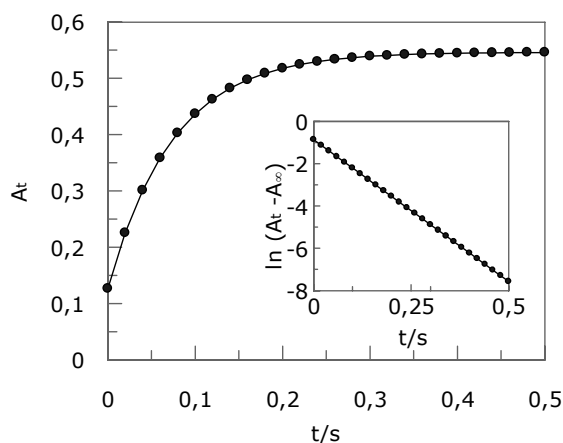


Figura 3.5.1.2-1: Ajuste a la ecuación integrada de orden uno. $\lambda=255$ nm, $I=0,5$ M, $[t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{Glicina}]=0,01$ M, $[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-]_T=0,1$ M, $\text{pH}_m=6,02$.

Influencia de la concentración de glicina

Para conocer el efecto de la concentración de glicina sobre la constante de velocidad, se han realizado una serie de experiencias en las que la concentración de amina se ha modificado diez veces manteniendo las restantes variables constantes: temperatura, fuerza iónica, concentración de $^t\text{BuOCl}$ y la concentración de una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-$.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.5.1.2-1, donde puede observarse un incremento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de glicina. Se han realizado tres series de experimentos con tres concentraciones diferentes de disolución reguladora lo que ha permitido obtener resultados a pH de aproximadamente 6,02, 6,58 y 6,90.

Tabla 3.5.1.2-1: Influencia de la concentración de glicina. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $\lambda=255\text{ nm}$, $[^t\text{BuOCl}]=2\times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^-]_{\text{T}}=0,1\text{ M}$.

pH_m	$[\text{RNH}_2]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
6,02	0,0020	$2,0 \pm 0,1$	$1,00 \pm 0,05$	6,03
	0,0050	$6,4 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,06$	6,04
	0,010	$13,4 \pm 0,4$	$1,34 \pm 0,04$	6,00
	0,0150	$21,0 \pm 1,0$	$1,40 \pm 0,07$	6,01
	0,020	$29,0 \pm 1,0$	$1,45 \pm 0,05$	6,04
6,58	0,0020	$9,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,1$	6,58
	0,0050	$22,0 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,2$	6,60
	0,010	$49,0 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,2$	6,56
	0,0150	$73,0 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,1$	6,58
	0,020	$96,0 \pm 5,0$	$4,8 \pm 0,2$	6,60
6,89	0,0020	19 ± 1	$9,5 \pm 0,5$	6,89
	0,0050	47 ± 1	$9,4 \pm 0,2$	6,90
	0,010	94 ± 3	$9,4 \pm 0,3$	6,88
	0,0150	141 ± 3	$9,4 \pm 0,2$	6,89

En la Figura 3.5.1.2-2 aparecen representados estos valores, observándose una relación lineal entre k_{obs} y la concentración de glicina, lo que demuestra que la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de glicina, $a=1$.

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Glicina}] [\text{H}^+]^b$$

Pudiendo definirse una constante de velocidad de orden dos de la forma:

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{nd}} [\text{Glicina}] \Rightarrow k_{2\text{nd}} = k [\text{H}^+]^b$$

En la tabla anterior se incluyen también los valores de la constante de segundo orden, $k_{2\text{nd}}$, calculada a partir de la relación: $k_{\text{obs}}/[\text{Glicina}]$.

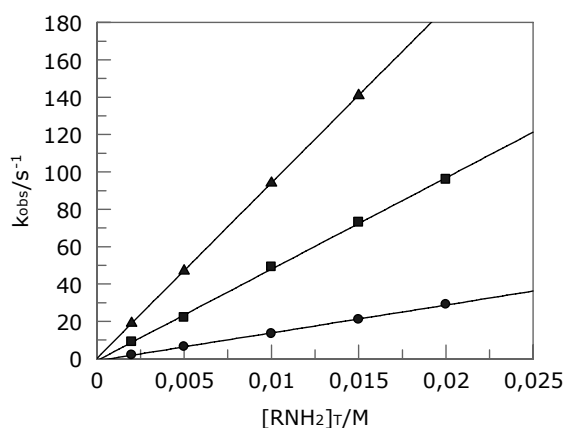


Figura 3.5.1.2-2: Influencia de la concentración de glicina. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $\lambda=255\text{ nm}$, $[\text{tBuOCl}]=2 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^{-}]_T=0,1\text{ M}$, \bullet $\text{pH}_m=6,02$, \blacksquare $\text{pH}_m=6,58$, \blacktriangle $\text{pH}_m=6,89$.

En las tres series de experiencias realizadas se ha observado el mismo comportamiento, la constante de velocidad aumenta al aumentar la concentración de amina. Los resultados de los análisis por regresión lineal realizados para cada una de las series se muestran en la Tabla 3.5.1.2-2 y, puede observarse que la constante de orden dos aumenta al aumentar el pH del medio.

Tabla 3.5.1.2-2: Resultados obtenidos en el análisis por regresión lineal para la reacción de cloración de glicina con $^t\text{BuOCl}$. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $\lambda=255\text{ nm}$, $[^t\text{BuOCl}] = 2 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}]_T=0,1\text{ M}$.

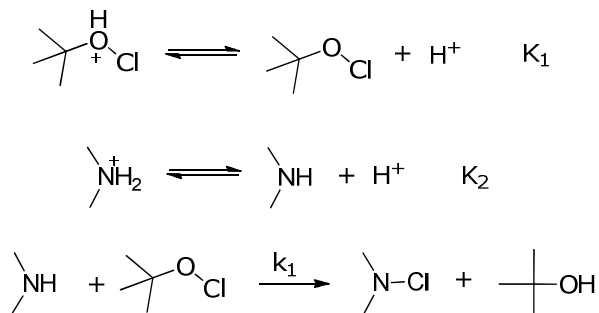
	$\text{pH}_m=6,02$	$\text{pH}_m=6,58$	$\text{pH}_m=6,89$
O.O	$-1,2 \pm 0,3$	-1 ± 1	$0,15 \pm 0,08$
Pdte.	1490 ± 20	4890 ± 80	9388 ± 8
r	0,9997	0,9996	0,9999
$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	1490 ± 20	4890 ± 80	9388 ± 8

3.5.1.3 Mecanismo de reacción

La discusión detallada del mecanismo de reacción del $^t\text{BuOCl}$ con compuestos que tienen un grupo amino ya se ha realizado en el capítulo 3.2.3 al estudiar la reacción entre bencilamina y tert-butilhipoclorito. Estos dos compuestos que se han estudiado en este capítulo tienen un comportamiento totalmente análogo, por lo que en las condiciones en las que se han realizado los experimentos, de las cuatro posibles etapas de reacción la única que va a tener importancia es la etapa entre el $^t\text{BuOCl}$ y el compuesto nitrogenado libre. Por este motivo, en los párrafos siguientes no se va a plantear todas las posibles etapas sino que se presentarán sólo las posibles etapas determinantes de la velocidad de reacción.

3.5.1.3.1 Reacción de dimetilamina con $^t\text{BuOCl}$

El mecanismo para esta reacción incluye los dos posibles equilibrios ácido-base de las especies reactivas y de las cuatro posibles combinaciones de estas especies, se incluye sólo la reacción entre el $^t\text{BuOCl}$ libre y la amina libre dado que como se ha discutido para las otras aminas presentadas en este trabajo, capítulo 3.2.3 y capítulo 3.3.3, es la etapa importante.



Dado que los equilibrios ácido-base son procesos muy rápidos, la velocidad de reacción vendrá definida por la etapa k_1 .

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{RNH}_2] \times [\text{}^t\text{BuOCl}]$$

Teniendo en cuenta los equilibrios ácido-base que tienen lugar en las disoluciones de ${}^t\text{BuOCl}$ (K_1) y de dimetilamina (K_2), y realizando un balance de materia a la concentración de cloro total, $[\text{}^t\text{BuOCl}]_T$, y de amina total, $[\text{Am}]_T$, presentes en el medio de reacción, la expresión de la velocidad de reacción queda de la forma:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Considerando que las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento:

$$v_1 = \frac{d[\text{RNHCl}]}{dt} = k_{\text{obs1}} \times [\text{}^t\text{BuOCl}]_T$$

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times [\text{Am}]_T \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Teniendo en cuenta que el estudio de la reacción se ha realizado en un rango de pH=6-7, correspondiente a una disolución tampón de $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ($\text{p}K_a=6,8$), se pueden hacer las siguientes simplificaciones dado que en estas condiciones de pH, se va a cumplir que:

$$\text{a) } [\text{H}^+] \gg K_2,$$

$$\text{b) } K_1 \gg [\text{H}^+]$$

Introduciendo estas aproximaciones en la ecuación anterior, la ecuación se reduce a:

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Am}]_T$$

De las dos aproximaciones que se han introducido:

- la primera, $[H^+] \gg K_2$, se va a cumplir siempre para $pH < 8$, dado que $K_2 = 10^{-10,78}$ y $pK_2 = 10,78$.
- la segunda aproximación es un poco más incierta porque se desconoce el valor de K_1 , aunque se supone que ha de ser un valor pequeño y su pK_1 con bastante seguridad ha de ser menor que 3.

Todas las experiencias se han realizado en condiciones de aislamiento siendo la concentración de dimetilamina 10 veces mayor que la concentración de tert-butilhipoclorito, por lo que la expresión para la constante de velocidad de segundo orden será.

$$k_{2nd} = \frac{k_{obs1}}{[Am]_T}$$

$$k_{2nd} = k_1 \times \frac{K_2}{[H_3O^+]}$$

Cálculo de k_1

La ecuación de velocidad deducida a partir del mecanismo propuesto permite calcular el valor de la constante de velocidad k_1 . Los valores obtenidos a partir de cada uno de los experimentos realizados se recogen en la Tabla 3.5.1.3.1-1, considerándose el valor de la constante de velocidad, k_1 , para la reacción de $tBuOCl$ con dimetilamina como el valor medio de todos ellos.

$$k_1 = k_{obs1} \times \frac{[H_3O^+]}{K_2 [Am]_T} \quad K_2 = 10^{-10,78}$$

Tabla 3.5.1.3.1-1: Cálculo de la constante de velocidad k_1 para cada uno de los experimentos realizados.

$[Am]_T/M$	pH	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^3 M^{-1}s^{-1}$	$k_1/10^7 M^{-1}s^{-1}$
0,0050	6,05	$6,9 \pm 0,1$	$1,38 \pm 0,02$	7,41
0,0075	6,04	$9,7 \pm 0,2$	$1,29 \pm 0,03$	7,11
0,010	6,04	$13,1 \pm 0,4$	$1,31 \pm 0,04$	7,20
0,025	6,04	30 ± 1	$1,20 \pm 0,04$	6,59
0,035	6,04	40 ± 2	$1,14 \pm 0,06$	6,28
0,0050	6,61	$20,5 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,1$	6,06
0,0075	6,63	31 ± 1	$4,1 \pm 0,1$	5,84
0,010	6,61	44 ± 2	$4,4 \pm 0,2$	6,51
0,025	6,61	114 ± 4	$4,6 \pm 0,2$	6,74
0,035	6,63	150 ± 4	$4,3 \pm 0,1$	6,05
0,0050	6,99	$42,6 \pm 0,7$	$8,5 \pm 0,1$	5,25
0,0075	6,98	56 ± 2	$7,5 \pm 0,3$	4,71
0,010	6,97	84 ± 4	$8,4 \pm 0,4$	5,42
0,015	6,97	119 ± 6	$7,9 \pm 0,4$	5,12

$$\overline{k_1} = (6,2 \pm 0,8) \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$$

La representación de este perfil teórico, $\log k_{2nd}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.5.1.3.1-1.

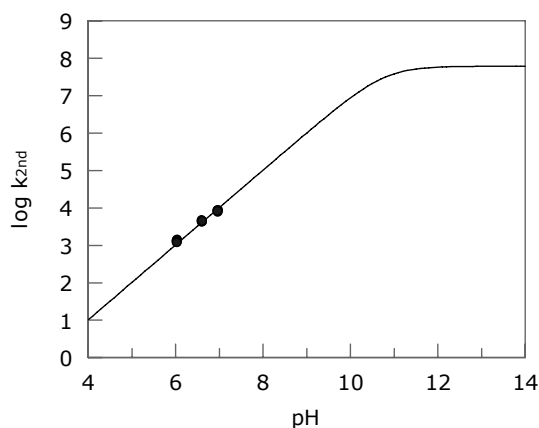
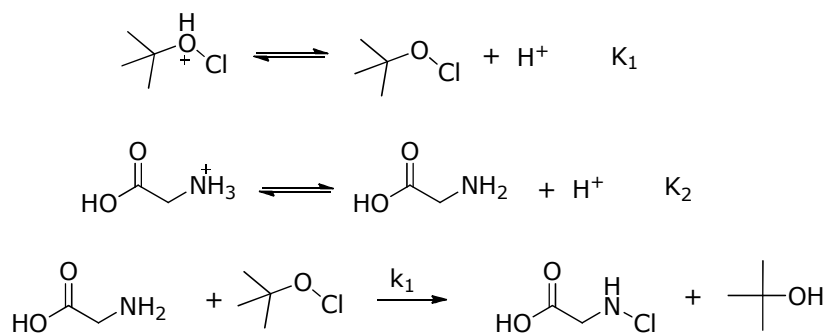


Figura 3.5.1.3.1-1: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

3.5.1.3.2 Reacción de glicina con ^tBuOCl

De forma similar, se puede plantear el siguiente mecanismo para la reacción de formación de N-cloroglicina.



Un tratamiento similar al realizado en la reacción de dimetilamina con ^tBuOCl nos permitiría llegar a la expresión para la constante de velocidad k_{obs1}

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times [\text{Am}]_{\text{T}} \times \frac{K_2}{K_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Realizando las mismas aproximaciones que en la reacción de dimetilamina con ^tBuOCl:

$$k_{\text{obs1}} = k_1 \times \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \times [\text{Am}]_T$$

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs1}}}{[\text{Am}]_T}$$

$$k_{2\text{nd}} = k_1 \times \frac{K_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Cálculo de k_1

La ecuación de velocidad deducida a partir del mecanismo propuesto permite calcular el valor de la constante de velocidad k_1 . Los valores obtenidos a partir de cada uno de los experimentos realizados se recogen en la Tabla 3.5.1.3.2-1, considerándose el valor de la constante de velocidad (k_1) para la reacción de $^t\text{BuOCl}$ con glicina como el valor medio de cada uno de ellos.

$$k_1 = k_{\text{obs1}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2 [\text{Am}]_T} \quad K_2 = 10^{-9,68}$$

La representación de este perfil teórico, $\log k_{2\text{nd}}$ vs. pH, junto con los valores experimentales obtenidos en este trabajo se muestran en la Figura 3.5.1.3.2-1.

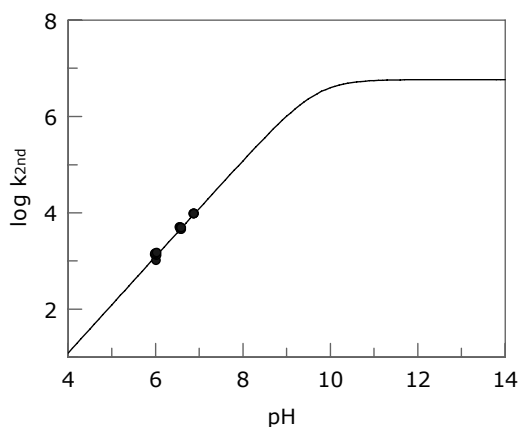


Figura 3.5.1.3.2-1: Valores experimentales y curva teórica deducida del mecanismo.

Tabla 3.5.1.3.2-1: Cálculo de la constante de velocidad k_1 para cada uno de los experimentos realizados.

$[Am]_T/M$	pH	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/10^3 M^{-1}s^{-1}$	$k_1/10^6 M^{-1}s^{-1}$
0,0020	6,03	$2,0 \pm 0,1$	$1,00 \pm 0,05$	4,47
0,0050	6,04	$6,4 \pm 0,3$	$1,28 \pm 0,06$	5,59
0,010	6,00	$13,4 \pm 0,4$	$1,34 \pm 0,04$	6,41
0,0150	6,01	$21,0 \pm 1,0$	$1,40 \pm 0,07$	6,55
0,020	6,04	$29,0 \pm 1,0$	$1,45 \pm 0,05$	6,33
0,0020	6,58	$9,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,1$	5,67
0,0050	6,60	$22,0 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,2$	5,29
0,010	6,56	$49,0 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,2$	6,46
0,0150	6,58	$73,0 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,1$	6,13
0,020	6,60	$96,0 \pm 5,0$	$4,8 \pm 0,2$	5,77
0,0020	6,89	19 ± 1	$9,5 \pm 0,5$	5,86
0,0050	6,90	47 ± 1	$9,4 \pm 0,2$	5,66
0,010	6,88	94 ± 3	$9,4 \pm 0,3$	5,93
0,0150	6,89	141 ± 3	$9,4 \pm 0,2$	5,80

$$k_1 = (5,8 \pm 0,5) \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$$

3.5.1.4 Discusión de resultados

En la Tabla 3.5.1.4-1 se presentan los valores de las constantes de velocidad k_1 deducidas de los mecanismos de reacción propuestos para los compuestos nitrogenados cuya cinética se ha estudiado con tBuOCl .

En la Figura 3.5.1.4-1 se muestra el perfil del $\log k_{2nd}$ frente al pH para estos compuestos, de acuerdo con las ecuaciones deducidas del mecanismo de reacción. Este perfil es válido mientras la etapa controlante de la velocidad de reacción sea la reacción entre el tBuOCl libre y la amina sin protonar; al realizar la reacción a un valor de pH muy diferente del intervalo en el que se han realizado

estos estudios podrían producirse desviaciones a este comportamiento porque podrían tener importancia otras etapas que no se han considerado.

Tabla 3.5.1.4-1: Valores de las constantes de velocidad k_1 para las reacciones de aminas con $^t\text{BuOCl}$.

Compuesto nitrogenado	pK_2	$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Sigma\sigma^*$	n	N_+
2,2,2-Trifluoroetilamina	5,70	154 ± 37	1,9	4,08	3,45
Bencilamina	9,37	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^7$	1,2	5,04	6,20
Glicina	9,68	$(0,58 \pm 0,05) \times 10^7$	0,92	5,11	6,51
Dimetilamina	10,78	$(6,1 \pm 0,8) \times 10^7$	0,49	5,83	7,95

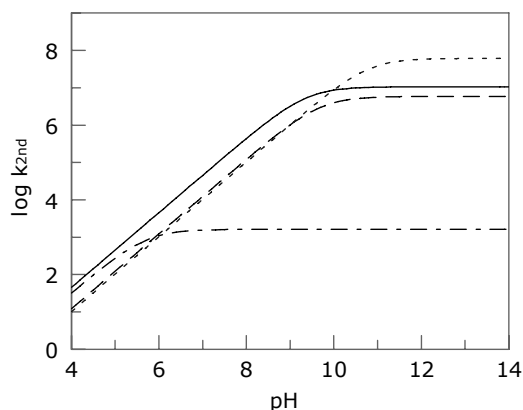


Figura 3.5.1.4-1: Perfiles teóricos deducidos del mecanismo propuesto.

— · — 2,2,2-Trifluoroetilamina — Bencilamina — — Glicina
 - - - - Dimetilamina

De las cuatro reacciones estudiadas, en tres de ellas se ha encontrado el mismo comportamiento y éste es similar al que se obtiene en las reacciones de compuestos nitrogenados con HClO o ClO^- . Sin embargo, los resultados que se han encontrado al estudiar la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con $^t\text{BuOCl}$ sólo pueden ser interpretados a través de un mecanismo de reacción diferente al de las otras tres aminas, dado que la influencia de la concentración de amina sobre la velocidad de reacción presenta un comportamiento anómalo, determinándose que hay una dependencia con respecto a la concentración de amina que oscila entre 1 y 2 según cual sea el pH del medio.

Para esta amina se ha propuesto un mecanismo en el que se supone que la amina protonada juega un papel importante en la reacción y que, en medios con valores de pH bajos cuando su concentración es elevada, la reacción puede llegar a ser de orden dos con respecto a la concentración de amina. Este comportamiento anómalo sólo ha sido observado con esta amina, que es la que posee un pK_a más bajo de todas las aminas estudiadas en su reacción con $^t\text{BuOCl}$, por lo que parece razonable suponer que los valores de la constante de velocidad de orden dos, k_1 , que se ha obtenido, no deba ser incluida en las discusiones de las relaciones estructura-reactividad junto con los valores obtenidos para los otros tres compuestos nitrogenados estudiados.

Por otra parte, no se ha encontrado en la bibliografía ningún estudio cinético de reacciones de $^t\text{BuOCl}$ con compuestos orgánicos nitrogenados por lo que no se puede comparar nuestros resultados con resultados obtenidos por otros autores como se ha hecho en los estudios que se han presentado para las reacciones con HClO , NCS y NCNMPT en este trabajo.

De acuerdo con lo anterior, la discusión que se presentará aquí será muy limitada ya que sólo se dispone de tres sistemas estudiados para los que hemos propuesto el mismo mecanismo: bencilamina, glicina, dimetilamina y un sistema, 2,2,2-trifluoroetilamina, para el que se ha propuesto un mecanismo de reacción diferente. Por este motivo, en las representaciones estructura-reactividad el ajuste se ha realizado sólo con las 3 aminas para las que se ha propuesto el mismo mecanismo, incluyendo el dato obtenido para la 2,2,2-trifluoroetilamina en la gráfica, sin haberlo considerado en los ajustes realizados.

En el epílogo, capítulo 4, cuando se compara el comportamiento de los cuatro compuestos clorantes que se han utilizado en esta tesis se podrá entender más claramente el por qué no se han tenido en cuenta los resultados obtenidos a partir del mecanismo propuesto para la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con $^t\text{BuOCl}$.

En las figuras 3.5.1.4-2, 3, 4 y 5 se muestran los ajustes de las constantes de velocidad de acuerdo con las ecuaciones de Brönsted, Taft, Swain-Scott y Ritchie.

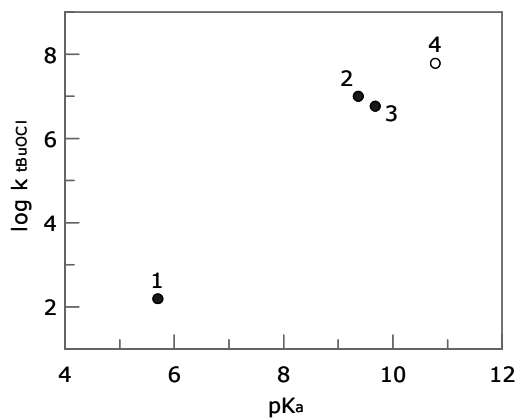


Figura 3.5.1.4-2: Relación de Brönsted, log k vs. pK_a, para la reacción de compuestos nitrogenados con ^tBuOCl. ● RNH₂, ○ RR'NH. (1.-2,2,2-trifluoroetilamina, 2.-glicina, 3.-bencilamina, 4.-dimetilamina).

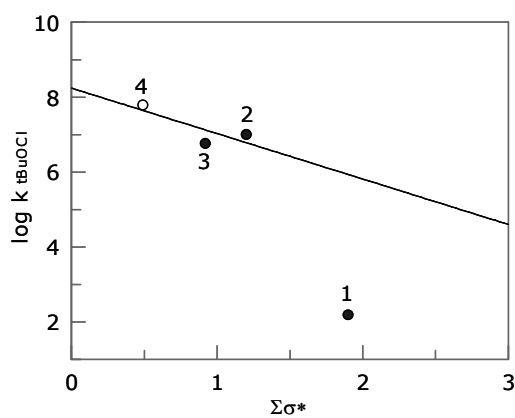


Figura 3.5.1.4-3: Relación de Taft, log k vs. Σσ*, para la reacción de compuestos nitrogenados con ^tBuOCl. ● RNH₂, ○ RR'NH. (1.-2,2,2-trifluoroetilamina, 2.-glicina, 3.-bencilamina, 4.-dimetilamina).

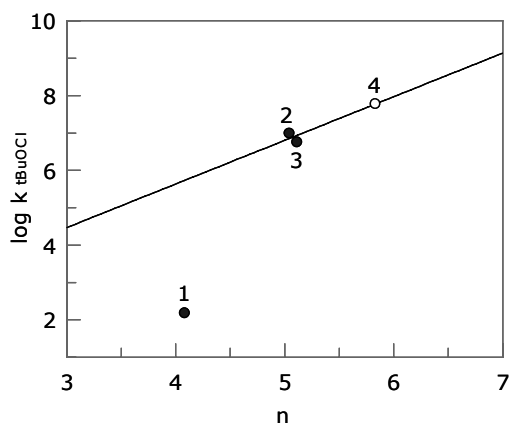


Figura 3.5.1.4-4: Relación de Swain-Scott, $\log k$ vs. n , para la reacción de compuestos nitrogenados con $t\text{BuOCl}$. ● RNH₂, ○ RR'NH. (1.-2,2,2-trifluoroetilamina, 2.-glicina, 3.-bencilamina, 4.-dimetilamina).

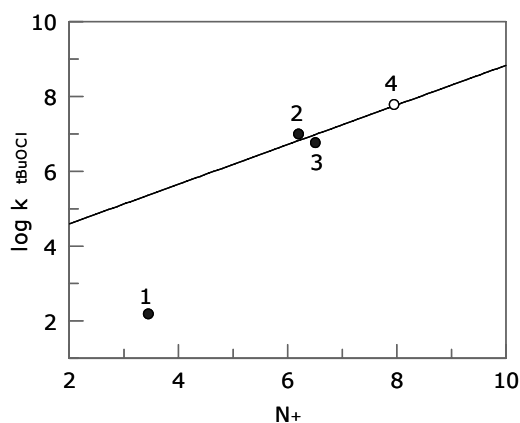


Figura 3.5.1.4-5: Relación de Ritchie, $\log k$ vs. N_+ , para la reacción de compuestos nitrogenados con $t\text{BuOCl}$. ● RNH₂, ○ RR'NH. (1.-2,2,2-trifluoroetilamina, 2.-glicina, 3.-bencilamina, 4.-dimetilamina).

La limitación ocasionada por la falta de datos para una serie más amplia de reacciones impide el que se puedan obtener conclusiones convincentes con estos resultados.

En el caso de la relación de Brönsted, en donde habitualmente se obtienen ajustes diferentes para aminas primarias y secundarias no se ha realizado ningún cálculo al disponer sólo de dos aminas primarias, una secundaria y otra tercera amina primaria con un mecanismo diferente.

En las relaciones de Swain-Scott y Ritchie, que se utilizan para interpretar el comportamiento de reacciones nucleofílicas, se obtienen pendientes dentro de lo esperado y totalmente análogas con las obtenidas en el caso de la reacción con el HOCl, tal como puede compararse estos resultados con los presentados en el capítulo 3.2.1.

	Pdte
Ec. Swain-Scott	$1,2 \pm 0,4$
Ec. Ritchie	$0,5 \pm 0,2$

En el caso de la ecuación de Taft el valor de la pendiente se devía sensiblemente con el valor encontrado para el caso de la reacción con HOCl ($\rho = -1,2 \pm 0,9$).

El hecho de encontrar un comportamiento para las reacciones con $^t\text{BuOCl}$ similar al encontrado en los estudios cinéticos de reacciones con HOCl o ClO^- , por una parte era esperable debido a la semejanza entre estos dos agentes clorantes: los dos poseen un átomo de Cl^+ unido a un átomo de O. Por otra parte, se puede observar en la Tabla 3.5.1.4-2 que las constantes de velocidad de orden dos encontradas para estas reacciones con estos dos clorantes son del mismo orden de magnitud, por lo que ambos podrían ser utilizados para la formación de estas N-cloraminas siendo la única diferencia la estabilidad del agente clorante. En este sentido hay que indicar que si no se tiene precaución en la preparación y conservación del $^t\text{BuOCl}$ lo que tendrá lugar es su hidrólisis y en ese caso la reacción transcurriría directamente entre el HClO y el compuesto nitrogenado, por lo que en disolución acuosa no hay ninguna ventaja en la utilización del $^t\text{BuOCl}$ frente al HOCl, mientras que en disoluciones en medios no acuosos la utilización del $^t\text{BuOCl}$ sería más adecuada.

Tabla 3.5.1.4-2: Comparación de las constantes de velocidad de orden dos con $^t\text{BuOCl}$ y HOCl.

Compuesto nitrogenado	pK₂	k₁/M⁻¹s⁻¹	k_{HOCl}/ M⁻¹s⁻¹
2,2,2-Trifluoroetilamina	5,70	154 ± 37	-
Bencilamina	9,37	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^7$	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^7$
Glicina	9,68	$(0,58 \pm 0,05) \times 10^7$	5×10^7 ³⁴ $11,3 \times 10^7$ ⁹¹
Dimetilamina	10,78	$(6,1 \pm 0,8) \times 10^7$	$9,8 \times 10^7$ ⁸³ $6,5 \times 10^7$ ²⁵

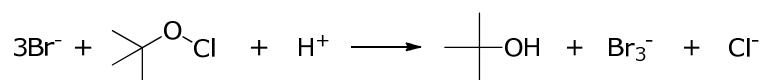
3.5.2 REACCIÓN CON HALUROS

Los agentes clorantes que poseen un átomo de Cl^+ son moléculas importantes porque tienen alta capacidad bactericida, por lo que con frecuencia son utilizados como agentes desinfectantes de aguas para que estas puedan ser utilizadas como aguas potables. Sin embargo, su utilización en el tratamiento de aguas puede generar problemas cuando en el agua existen otros compuestos químicos. Dado que estos compuestos clorantes suelen ser altamente reactivos y sobre todo porque presentan una gran capacidad como agentes oxidantes, en este sentido, en presencia de haluros estos suelen ser fácilmente oxidados sobre todo en medios ácidos. Algunas de estas reacciones pueden ser utilizadas para valorar la cantidad de agente clorante pero, sobre todo hay que tenerlas en cuenta porque la presencia de especies fácilmente oxidables contribuye a que disminuya en el medio la cantidad de Cl^+ presente, lo cual puede ser un inconveniente cuando son utilizadas en los procesos de desinfección.

En los apartados 3.5.2.1 y 3.5.2.2 se van a presentar los resultados cinéticos obtenidos en el estudio de la reacción de $^t\text{BuOCl}$ con iones Br^- y Cl^- , respectivamente, en medio ácido.

3.5.2.1 REACCIÓN DE $^t\text{BuOCl}$ CON IONES Br^-

Se ha estudiado la reacción de tert-butilhipoclorito con iones bromuro en medio ácido, la reacción se ha realizado utilizando un exceso de más de treinta veces de Br^- , en estas condiciones la reacción que tiene lugar se puede representar mediante la siguiente ecuación:



Para obtener información cinética sobre el proceso de reacción y poder así discutir un posible mecanismo, se han diseñado un conjunto de experimentos que permitan determinar: el orden de reacción con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$, la influencia de las concentraciones de Br^- y protones así como la influencia de la fuerza iónica, la temperatura y los posibles procesos catalíticos cuando el control de la concentración de protones se realiza utilizando distintas disoluciones reguladoras.

La concentración de H^+ en el medio de reacción se ha controlado utilizando una disolución de HClO_4 o bien disoluciones reguladoras de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$, $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ y,

$\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-$, de tal forma que en cada experimento la concentración de protones va a permanecer prácticamente constante durante toda la reacción.

Reactivos

Para la realización de las experiencias programadas ha sido necesario preparar un conjunto de reactivos para lo cual se han seguido los protocolos establecidos en el capítulo 3.1.1, en este sentido se han preparado las siguientes disoluciones.

- Disolución de NaBr 2 M.
- Disolución de tert-butilhipoclorito 0,05 M.
- Disolución de ácido perclórico 2,13 M.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.
- Disoluciones reguladoras: se han utilizado distintas disoluciones reguladoras de: $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$, $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-$.

Instrumental

Para la realización de las experiencias ha sido necesario disponer de los siguientes equipos que han sido descritos en el capítulo 3.1.1.

- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para realizar los estudios previos.
- Termostato.
- Espectrofotómetro stopped-flow: se ha utilizado con mezclado asimétrico, para realizar el seguimiento de la reacción.
- pH-metro.

Estudios previos. Selección de la longitud de onda

Con el fin de seleccionar la longitud de onda más adecuada para el seguimiento cinético de esta reacción, se han realizado estudios espectrofotométricos de todos los reactivos y de la mezcla en el intervalo entre 200 y 360 nm, Figura 3.5.2.1-1. Estos estudios han permitido comprobar que en la mezcla de reacción aparece un máximo de absorción a 266 nm que se corresponde con el máximo de absorción de la especie Br_3^- formada en la reacción ($\lambda_{\text{max}}=266 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}}=40.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹⁰, y ésta será la longitud de onda que se ha utilizado para el seguimiento de la reacción.

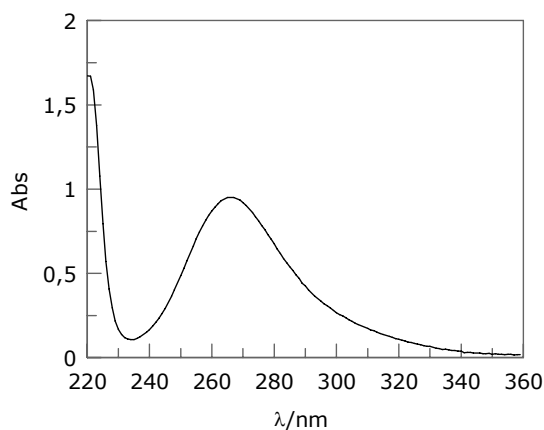


Figura 3.5.2.1-1: Espectro UV-Vis de la mezcla de reacción. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^{-}]=5\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}^{+}]=0,1\text{ M}$.

Mezcla de reacción

En los estudios previos realizados se ha comprobado que esta reacción es muy rápida, por lo que su estudio cinético ha sido necesario realizarlo utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido.

La disolución de tBuOCl se ha preparado utilizando como disolvente acetonitrilo para evitar procesos de descomposición y de hidrólisis de este reactivo, preparándose esta disolución cada vez que se iba a realizar un experimento. Con el fin de minimizar la presencia de acetonitrilo en el medio de reacción se ha utilizado un mezclador asimétrico mediante el cual se mezclaba un volumen de la disolución de tBuOCl en acetonitrilo con 25 volúmenes de los otros reactivos en disolución acuosa.

La concentración de Br^{-} se ha mantenido siempre por lo menos treinta veces más alta que la concentración de tBuOCl , en estas condiciones ha sido posible aplicar la aproximación de aislamiento a la concentración de iones bromuro, aproximación que consiste en suponer que la concentración de estos iones va a ser prácticamente constante en el transcurso de cada experimento.

Se han mantenido constante la temperatura, realizándose la totalidad de los experimentos a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ excepto en una serie, en la cual se ha estudiado precisamente la influencia de la temperatura.

En todos los casos se ha mantenido constante la fuerza iónica, añadiendo en cada caso el volumen necesario de una disolución de NaClO_4 2 M. Se ha realizado también una serie de experimentos mediante los cuales se ha estudiado la posible influencia de la fuerza iónica sobre la velocidad de la reacción.

Un parámetro que tiene una gran influencia sobre la velocidad de reacción es la concentración de protones, por esta razón ha sido necesario mantener constante en cada experimento esta concentración. Esto se ha logrado mediante la adición de un volumen conocido de una disolución valorada de ácido perclórico o bien mediante la utilización de disoluciones reguladoras. En este último caso ha sido necesario estudiar el posible efecto catalítico de las especies utilizadas para la preparación de la disolución reguladora.

Orden de reacción

Teniendo en cuenta la ecuación estequiométrica para la reacción objeto de estudio, la ecuación de velocidad podría escribirse de la forma:

$$v = - \frac{d[\text{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_3^-]}{dt} = k [\text{Br}^-]^a [\text{H}^+]^b [\text{}^t\text{BuOCl}]^c$$

Tal como se ha indicado en los párrafos anteriores, todos los experimentos se han realizado en condiciones en las que las concentraciones de Br^- y de H^+ son prácticamente constantes durante el desarrollo de cada experimento, por lo que:

$$v = - \frac{d[\text{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{Br}_3^-]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{}^t\text{BuOCl}]^c$$

donde k_{obs} representa la constante de velocidad, siendo su expresión:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Br}^-]^a [\text{H}^+]^b$$

Si se supone que el orden con respecto al ${}^t\text{BuOCl}$ es $c=1$, la ecuación integrada para esta ecuación de pseudo-orden uno queda de la forma:

$$\ln \frac{[\text{}^t\text{BuOCl}]_t}{[\text{}^t\text{BuOCl}]_0} = -k_{\text{obs}} \times t$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre la absorbancia y las concentraciones, la ecuación integrada se puede expresar:

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

Que escrita de forma exponencial es:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Para comprobar si la reacción es de orden uno con respecto al $^t\text{BuOCl}$, se han ajustado los datos absorbancia-tiempo a estas ecuaciones, encontrándose que en todos los casos en los que se han mantenido las condiciones de aislamiento los resultados se ajustaban perfectamente a estas ecuaciones, tal como puede comprobarse en la Figura 3.5.2.1-2.

Todas las experiencias se han repetido entre seis y diez veces, comprobándose que la desviación de los valores con respecto al valor medio era menor del 3%, incluyéndose en las tablas el valor medio obtenido para cada experimento.

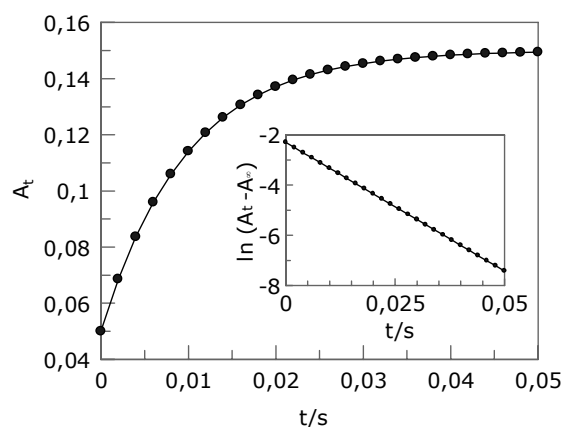


Figura 3.5.2.1-2: Ajustes de los datos experimentales a la ecuación de orden uno. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=0,01\text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,01\text{ M}$.

Influencia de la concentración de bromuro

Para estudiar el efecto de la concentración de ion bromuro sobre la constante de velocidad se han diseñado una serie de experiencias en las que se ha variado la concentración de ion Br^- , manteniendo constante la concentración de $^t\text{BuOCl}$, la concentración de iones H^+ , la temperatura y la fuerza iónica.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.2.1-1, donde se puede observar un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones Br^- . En la Figura 3.5.2.1-3, se muestra la existencia de una relación lineal entre la constante de velocidad k_{obs} y la concentración de Br^- , lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de Br^- , $a=1$, obteniendo por mínimos cuadrados: un ordenada en el origen de (4 ± 4) , un valor para la pendiente de $(10,0 \pm 0,3) \times 10^3$ y siendo el coeficiente de regresión $r=0,9992$.

De acuerdo con este resultado puede definirse una constante de orden dos, $k_{2\text{nd}}$:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Br}^-]}$$

$$k_{2\text{nd}} = k[\text{H}^+]^b$$

Los valores calculados de $k_{2\text{nd}}$ a partir de la relación: $k_{\text{obs}}/[\text{Br}^-]$ se incluyen también en la Tabla 3.5.2.1-1.

Tabla 3.5.2.1-1: Influencia de la concentración de iones Br^- sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5 \times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,01\text{ M}$.

$[\text{Br}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,0025	26 ± 1	$10,4 \pm 0,4$
0,0050	50 ± 4	$10,0 \pm 0,8$
0,010	102 ± 4	$10,2 \pm 0,4$
0,025	254 ± 7	$10,2 \pm 0,3$

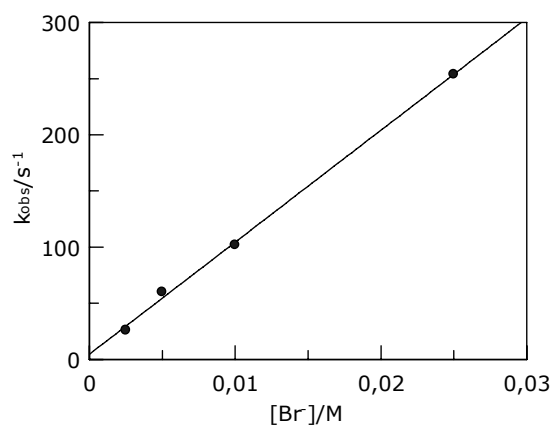


Figura 3.5.2.1-3: Influencia de la concentración de Br^- sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}C$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^tBuOCl]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[H^+]=0,01\text{ M}$.

Influencia de la concentración de ácido perclórico

Para investigar la influencia de la concentración de ácido perclórico sobre la constante de velocidad de la reacción se han realizado diferentes experiencias, en las que se ha variado la concentración de ácido manteniendo constantes la concentración de tBuOCl , la temperatura, la fuerza iónica y la concentración de bromuro.

En la Tabla 3.5.2.1-2, se muestran los valores que se han obtenido para la constante de velocidad k_{obs} ; en esta tabla se incluyen también los valores calculados para la constante de orden dos, k_{2nd} . Los resultados obtenidos permiten comprobar el aumento de las constantes de velocidad k_{obs} y k_{2nd} al aumentar la concentración de protones.

En la Figura 3.5.2.1-4, se puede observar que existe una relación lineal entre k_{obs} y la concentración de protones. Los resultados del análisis de regresión lineal nos muestran un valor para la ordenada en el origen de (1 ± 6) , un valor para la pendiente de $(5,9 \pm 0,3)\times 10^3$ y un coeficiente de regresión lineal $r=0,9961$.

Tabla 3.5.2.1-2: Influencia de la concentración de H^+ sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$.

$[H^+]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,0050	38 ± 2	$7,6 \pm 0,4$
0,0075	55 ± 4	$11,0 \pm 0,8$
0,010	50 ± 1	$10,0 \pm 0,2$
0,015	90 ± 4	$18,0 \pm 0,8$
0,025	139 ± 3	$27,8 \pm 0,6$
0,050	304 ± 15	$60,8 \pm 3$

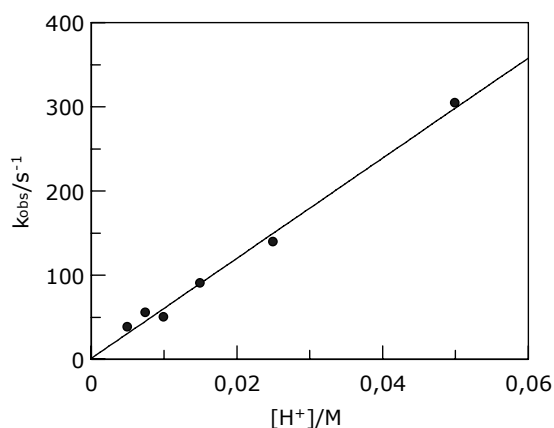


Figura 3.5.2.1-4: Influencia de la concentración de H^+ sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$.

Influencia de la fuerza iónica

Se ha estudiado el efecto que ejerce la fuerza iónica sobre la constante de velocidad de la reacción en presencia de medio ácido. Para ello, se han preparado distintas disoluciones en las que lo único que se ha variado ha sido la fuerza iónica, manteniendo constantes las concentraciones de $^t\text{BuOCl}$, Br^- y H^+ , así como la temperatura. La variación en la fuerza iónica se ha conseguido haciendo uso de una disolución de NaClO_4 .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.2.1-3 donde puede observarse que no se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la fuerza iónica.

Tabla 3.5.2.1-3: Influencia de la fuerza iónica sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,4\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,02\text{ M}$.

$[\text{NaClO}_4]/\text{M}$	I/M	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0,2	0,225	116 ± 2
0,4	0,425	109 ± 9
0,6	0,625	114 ± 8
0,8	0,825	102 ± 7
1,0	1,025	111 ± 7

Influencia de la temperatura

Para completar el estudio de la reacción del Br^- con tBuOCl se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de tBuOCl , Br^- , H^+ y de NaClO_4 . El estudio se ha realizado a 15, 25, 35 y 45 $^{\circ}\text{C}$.

Los resultados obtenidos para cada temperatura se muestran en la Tabla 3.5.2.1-4, en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la temperatura. Se incluye también los valores de la constante de velocidad de orden dos obtenida dividiendo la constante de velocidad de orden uno (k_{obs}) entre la concentración de bromuro.

Tabla 3.5.2.1-4: Influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,01\text{ M}$.

$T/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
15	37 ± 1	$7,4 \pm 0,2$
25	53 ± 2	$10,6 \pm 0,4$
35	69 ± 2	$13,8 \pm 0,4$
45	90 ± 5	18 ± 1

Este estudio ha permitido comprobar que los resultados experimentales cumplen la ecuación de Arrhenius (Figura 3.5.2.1-5) y la ecuación derivada de la teoría del complejo activado de Eyring (Figura 3.5.2.1-6).

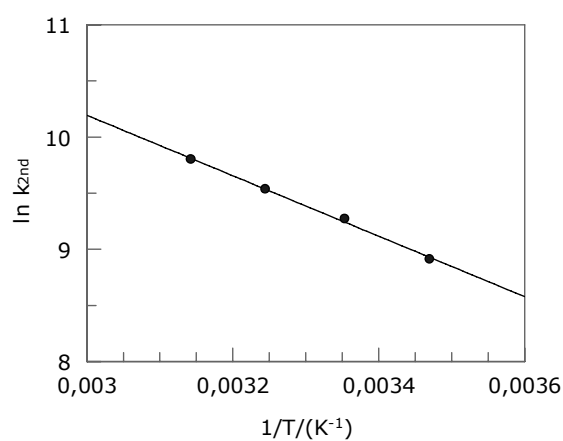


Figura 3.5.2.1-5: Representación de la ecuación de Arrhenius.

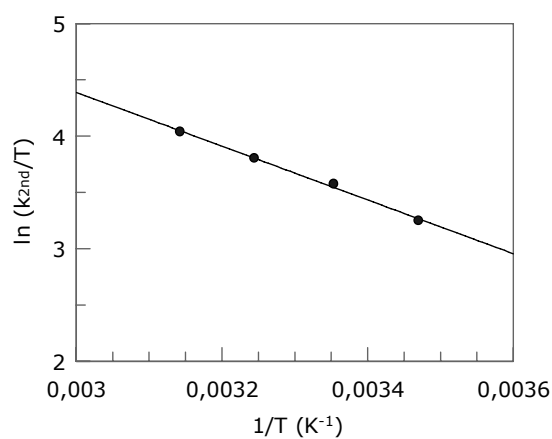


Figura 3.5.2.1-6: Representación de la ecuación de Eyring.

Estudios cinéticos realizados en presencia de disoluciones reguladoras

Los estudios anteriores se han repetido utilizando distintas disoluciones reguladoras para el control de la concentración de protones del medio.

Influencia de la concentración de bromuro en presencia de una disolución reguladora

Para estudiar el efecto de la concentración de ion bromuro sobre la constante de velocidad en presencia de una disolución reguladora se han diseñado una serie de experiencias en las que se ha variado la concentración de ion Br^- , manteniendo constante la concentración de $^t\text{BuOCl}$, la concentración de protones, la temperatura y la fuerza iónica.

La concentración de protones presentes en el medio se ha controlado utilizando una disolución reguladora de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ($\text{pK}_a=1,72$) y una disolución reguladora de $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=2,60$). En la Tabla 3.5.2.1-5 se recogen los resultados obtenidos con las diferentes disoluciones reguladoras, donde se puede observar un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de bromuro.

La representación de los valores de k_{obs} frente a la concentración de iones Br^- , Figura.3.5.2.1-7, muestran la dependencia lineal entre ambas variables lo que confirma el pseudo-orden uno con respecto a la concentración de ion Br^- , en las condiciones de pH estudiadas.

Tabla 3.5.2.1-5: Influencia de la concentración de iones Br^- sobre la constante de velocidad en presencia de una disolución reguladora. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=\text{constante}$, $[^t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$.

	pH	$[\text{Br}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$[\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{T}}=0,05\text{ M}$ $I=0,425\text{ M}$	1,85	0,005	71 ± 2	$14,2 \pm 0,4$
	1,86	0,015	224 ± 4	$14,9 \pm 0,3$
	1,85	0,030	404 ± 20	$13,5 \pm 0,7$
$[\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-]_{\text{T}}=0,2\text{ M}$ $I=0,4\text{ M}$	2,58	0,005	23 ± 1	$4,6 \pm 0,2$
	2,57	0,010	47 ± 1	$4,7 \pm 0,1$
	2,43	0,025	116 ± 4	$4,6 \pm 0,2$
	2,40	0,035	161 ± 2	$4,60 \pm 0,06$

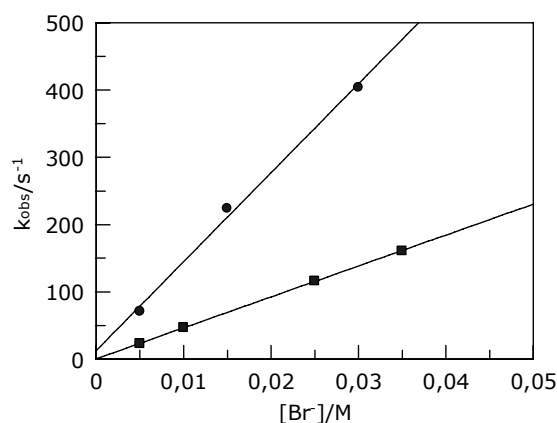


Figura 3.5.2.1-7: Influencia de la concentración de iones Br^- sobre k_{obs} en presencia de una disolución reguladora. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=\text{constante}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$. ● $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, ■ $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$.

Los resultados obtenidos en los ajustes por mínimos cuadrados de k_{obs} frente a la concentración de Br^- se resumen en la Tabla 3.5.2.1-6.

Tabla 3.5.2.1-6: Resultados del ajuste por regresión lineal de las series de experiencias de la influencia de la concentración de Br^- sobre k_{obs} en presencia de disoluciones reguladoras. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=\text{constante}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$.

	pH _m	O.O	Pdte	r
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	1,85	13 ± 18	$(1,32 \pm 0,09)\times 10^4$	0,9977
$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	2,49	0.6 ± 0.6	$(4,59 \pm 0,03)\times 10^3$	0,9999

Influencia de la concentración de tBuOH

Continuando con la sistemática de estudio de la influencia de las concentraciones de las especies que toman parte en la reacción se ha estudiado el efecto de la concentración de una disolución de tBuOH sobre la constante de velocidad.

Para ello se han realizado una serie de experiencias en presencia de tBuOH , en las que se ha variado la concentración de alcohol desde 0,01 M a 0,5 M, manteniendo constantes las concentraciones de tBuOCl y de ion Br^- , la temperatura y la fuerza iónica. Además, se ha utilizado una disolución reguladora de $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^-$ que nos ha permitido mantener constante el pH en toda la serie.

En la Tabla 3.5.2.1-7, se muestran los resultados obtenidos, donde se puede observar que no existe influencia apreciable de la concentración de $t\text{BuOH}$ sobre la constante de velocidad de la reacción.

Tabla 3.5.2.1-7: Influencia de la concentración de $t\text{BuOH}$ sobre la constante de velocidad. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,4\text{ M}$, $[t\text{BuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^{-}]=5\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^{-}]_{\text{T}}=0,2\text{ M}$.

$[t\text{BuOH}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,010	38 ± 2	$7,6 \pm 0,4$	2,09
0,025	45 ± 1	$9,0 \pm 0,2$	2,13
0,050	41 ± 1	$8,2 \pm 0,2$	2,14
0,075	41 ± 1	$8,2 \pm 0,2$	2,12
0,10	39 ± 2	$7,8 \pm 0,4$	2,11
0,25	48 ± 2	$9,6 \pm 0,4$	2,12
0,35	$44,3 \pm 0,8$	$8,9 \pm 0,2$	2,12
0,50	39 ± 2	$7,8 \pm 0,4$	2,16

Influencia de la concentración de una disolución reguladora

Para poder estudiar el efecto de la concentración de distintas disoluciones reguladoras sobre el medio de reacción, se han realizado series de experiencias en las que se ha variado el pH del medio, utilizando para ello distintas disoluciones de: $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^{-}$, $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^{-}$, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ y $\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^{-}$.

En todas las series de experiencias la concentración de la disolución reguladora se ha variado ente 0,05 y 0,50 M, manteniendo constantes la temperatura, la fuerza iónica, la concentración de Br^{-} y la concentración de $t\text{BuOCl}$. La constancia en la fuerza iónica se ha conseguido gracias a la utilización de una disolución de NaClO_4 .

Se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de disolución reguladora manteniéndose el pH constante en toda la serie. Estos resultados sugieren la posible existencia de un proceso de catálisis. Este efecto catalítico se ha observado en todas las disoluciones reguladoras utilizadas, como puede verse a continuación en las siguientes tablas y figuras.

Tabla 3.5.2.1-8: Influencia de $[\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampón}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2nd}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
1,85	0,050	28 ± 2	$5,6 \pm 0,4$	-
	0,075	34 ± 1	$6,8 \pm 0,2$	1,81
	0,10	37 ± 1	$7,4 \pm 0,2$	1,85
	0,25	48 ± 1	$9,6 \pm 0,2$	1,82
	0,35	75 ± 1	$15,0 \pm 0,2$	1,91
	0,50	87 ± 2	$17,4 \pm 0,4$	1,86
2,31	0,050	$24,3 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,1$	2,30
	0,075	$30,3 \pm 0,8$	$6,1 \pm 0,2$	2,34
	0,10	33 ± 1	$6,6 \pm 0,2$	2,31
	0,25	54 ± 2	$10,8 \pm 0,4$	-
	0,35	65 ± 3	$13,0 \pm 0,6$	2,30
	0,50	86 ± 1	$17,2 \pm 0,2$	-
2,68	0,050	$12,9 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,1$	-
	0,075	$15,0 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,1$	-
	0,10	$17,5 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,1$	2,65
	0,25	$30,7 \pm 0,1$	$6,14 \pm 0,02$	2,66
	0,35	$34,7 \pm 0,2$	$6,94 \pm 0,04$	2,62
	0,50	42 ± 2	$8,40 \pm 0,4$	2,78
3,27	0,050	$4,01 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,01$	3,20
	0,075	$5,7 \pm 0,1$	$1,14 \pm 0,02$	3,26
	0,10	$6,0 \pm 0,1$	$1,20 \pm 0,02$	3,20
	0,25	$10,4 \pm 0,2$	$2,08 \pm 0,04$	3,23
	0,35	$12,1 \pm 0,1$	$2,42 \pm 0,02$	3,36
	0,50	$10,7 \pm 0,2$	$2,14 \pm 0,04$	3,39
3,65	0,050	$1,72 \pm 0,02$	$0,344 \pm 0,004$	3,65
	0,075	$2,36 \pm 0,04$	$0,47 \pm 0,01$	3,68
	0,10	$2,62 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,01$	3,59
	0,25	$4,4 \pm 0,1$	$0,88 \pm 0,02$	3,63
	0,35	$5,8 \pm 0,2$	$1,160 \pm 0,004$	3,66
	0,50	$8,2 \pm 0,1$	$1,64 \pm 0,02$	3,71

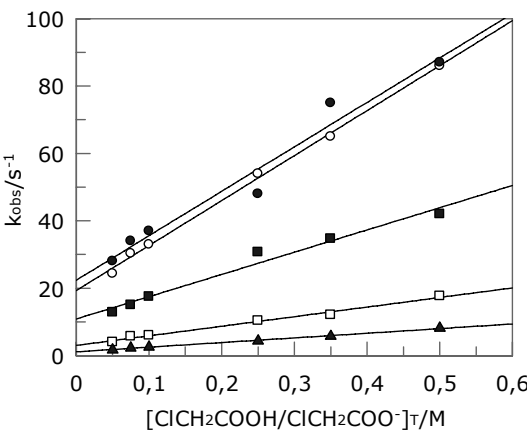


Figura 3.5.2.1-8: Influencia de la concentración de una disolución reguladora de **ClCH₂COOH/ClCH₂COO⁻**. T=25 °C, λ =266 nm, I=0,5 M, [^tBuOCl]=5×10⁻⁵ M, [Br⁻]=5×10⁻³ M. ● pH_m =1,85, ○ pH_m =2,31, ■ pH_m =2,68, □ pH_m =3,27, ▲ pH_m =3,65.

Tabla 3.5.2.1-9: Influencia de **[CH₃OCOOH/CH₃OCOO⁻]** sobre k_{obs} . T=25 °C, λ =266 nm, I=0,5 M, [^tBuOCl]=5×10⁻⁵ M, [Br⁻]=5×10⁻³ M.

pH_m	[Disol.Tampón] _T /M	k_{obs}/s^{-1}	$k_{2nd}/M^{-1}s^{-1}$	pH
3,59	0,050	2,28 ± 0,06	456 ± 12	3,67
	0,075	3,24 ± 0,04	648 ± 8	3,67
	0,10	3,27 ± 0,04	654 ± 8	3,52
	0,25	6,3 ± 0,1	1260 ± 20	3,65
	0,35	7,9 ± 0,1	1580 ± 20	3,50
	0,50	12,2 ± 0,1	2440 ± 20	3,54

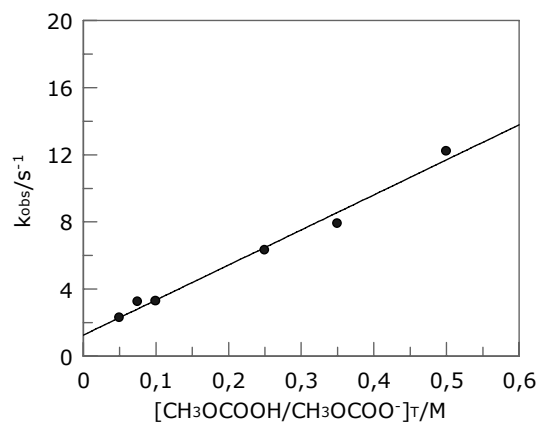


Figura 3.5.2.1-9: Influencia de $[\text{CH}_3\text{OCOCH}/\text{CH}_3\text{OCOCH}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$. ● $\text{pH}_\text{m}=3,59$.

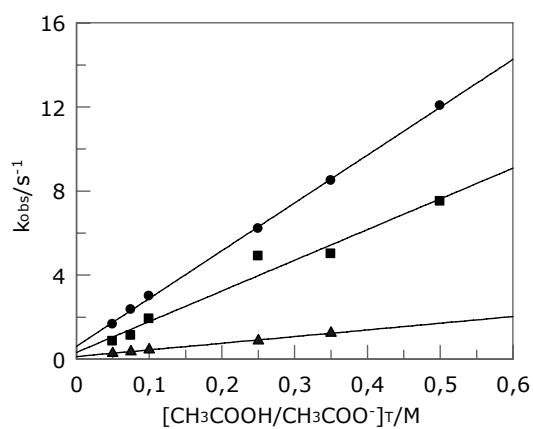


Figura 3.5.2.1-10: Influencia de $[\text{CH}_3\text{COCH}/\text{CH}_3\text{COCH}^-]$. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$. ● $\text{pH}_\text{m}=3,94$, ▲ $\text{pH}_\text{m}=4,62$, ■ $\text{pH}_\text{m}=5,37$.

Tabla 3.5.2.1-10: Influencia de $[\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampón}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
3,94	0,050	28 ± 2	5600 ± 400	3,98
	0,075	34 ± 1	6800 ± 200	3,82
	0,10	37 ± 1	7400 ± 200	3,96
	0,25	48 ± 1	9600 ± 200	3,98
	0,35	75 ± 1	15000 ± 200	3,89
	0,50	87 ± 2	17400 ± 400	4,01
4,62	0,050	$0,84 \pm 0,01$	168 ± 2	4,60
	0,075	$1,12 \pm 0,03$	224 ± 6	4,66
	0,10	$1,91 \pm 0,06$	382 ± 12	4,63
	0,25	$4,9 \pm 0,1$	980 ± 20	4,60
	0,35	$5,0 \pm 0,1$	1000 ± 20	4,61
	0,50	$7,5 \pm 0,2$	1500 ± 40	4,60
5,39	0,050	$0,275 \pm 0,005$	55 ± 1	5,38
	0,075	$0,36 \pm 0,01$	72 ± 2	5,38
	0,10	$0,45 \pm 0,02$	90 ± 4	5,38
	0,25	$0,88 \pm 0,02$	176 ± 4	5,37
	0,35	$1,25 \pm 0,02$	250 ± 4	5,33
	0,50	$2,3 \pm 0,1$	460 ± 20	5,49

Tabla 3.5.2.1-11: Influencia de $[\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampón}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
1,71	0,050	96 ± 4	$19,2 \pm 0,8$	1,70
	0,075	102 ± 4	$20,4 \pm 0,8$	1,75
	0,10	111 ± 5	$22,0 \pm 1,0$	1,68
	0,25	152 ± 4	$30,4 \pm 0,8$	1,72
	0,35	163 ± 6	$33,0 \pm 1,0$	1,67
	0,50	205 ± 4	$41,0 \pm 0,8$	1,73

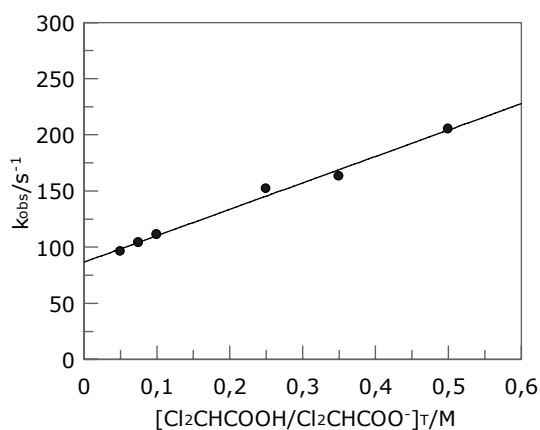


Figura 3.5.2.1-11: Influencia de $[\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-]$. $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5\text{ M}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $[\text{tBuOCl}]=5\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Br}^-]=5\times 10^{-3}\text{ M}$. ● $\text{pH}_m=1,71$,

En la Tabla 3.5.2.1-12 se resumen los resultados de los ajustes por mínimos cuadrados de los valores de k_{obs} vs. $[\text{HA}]_T$ para todas las series de experiencias realizadas con las distintas disoluciones reguladoras.

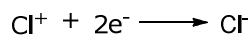
Tabla 3.5.2.1-12: Resultados de los ajustes por mínimos cuadrados en las influencias de la concentración de una disolución reguladora.

Disol. Tampón	pH _m	f _{HA_i}	O.O	Pdte.	r
Cl ₂ CHCOOH/Cl ₂ CHCOO ⁻ pK _a =1,26	1,71	0,26	86 ± 3	235 ± 11	0,9952
ClCH ₂ COOH/ClCH ₂ COO ⁻ pK _a =2,60	1,85	0,85	22 ± 3	132 ± 13	0,9819
	2,31	0,66	19 ± 1	133 ± 3	0,9988
	2,68	0,45	11 ± 1	66 ± 5	0,9878
	3,27	0,18	3,0 ± 0,4	28 ± 1	0,9941
	3,65	0,08	1,1 ± 0,1	13,8 ± 0,5	0,9976
CH ₃ OCO ⁻ OH/CH ₃ OCO ⁻ pK _a =3,53	3,59	0,46	1,2 ± 0,3	21 ± 1	0,9936
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ pK _a =4,58	3,94	0,81	0,60 ± 0,07	22,7 ± 0,2	0,9997
	4,62	0,48	0,3 ± 0,4	15 ± 1	0,9828
	5,39	0,13	0,12 ± 0,02	3,17 ± 0,09	0,9988

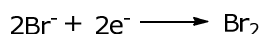
Mecanismo y discusión

Al mezclar las disoluciones de ^tBuOCl y de Br⁻ tiene lugar la formación de Br₃⁻, reacción que ha sido objeto de estudio en los apartados anteriores. Experimentalmente se ha encontrado que la reacción es de orden uno con respecto a cada uno de los reactivos y, que la constante de velocidad no se ve afectada por la variación de la concentración de ^tBuOH por lo que se descarta la posibilidad de que la reacción sea de equilibrio.

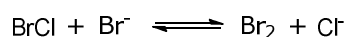
La reacción que tiene lugar al mezclar los reactivos es un proceso de oxidación reducción en donde el Cl⁺ del ^tBuOCl se va a reducir a Cl⁻.



La especie que se va a oxidar es el ion bromuro que va a pasar de Br⁻ a Br⁰.



La bibliografía nos indica que para otras reacciones similares, la formación de bromo puede transcurrir a través de la formación del compuesto intermedio BrCl que en exceso de Br⁻ conduce rápidamente a la formación de Br₂.

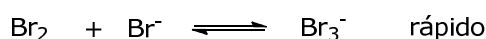
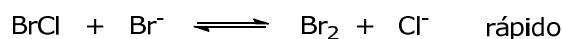
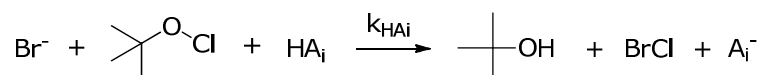


Además, de acuerdo con la información bibliográfica existente, podemos decir que cuando en disolución tenemos Br₂ en presencia de Br⁻ se va a producir la formación de la especie Br₃⁻ en un proceso de equilibrio rápido¹⁰ que está muy desplazado hacia la formación del Br₃⁻.



Por otra parte, los resultados experimentales muestran que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de disolución reguladora cuando las concentraciones de ion hidrógeno e ion bromuro permanecen constantes, esto es, cuando se modifica el pH del medio se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de protones. Este comportamiento es consistente con el observado en otras reacciones en las que tiene lugar un proceso de catálisis ácido-base general.

De acuerdo con lo anterior, el mecanismo propuesto para este proceso de oxidación del ion Br⁻ sería el siguiente:



A partir de este mecanismo se obtiene una ecuación general de velocidad como un sumatorio de términos en el que se incluyen las distintas especies que pueden actuar como catalizadoras del proceso:

$$v = -\frac{d[\text{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \sum_i k_{\text{HA}_i} [\text{HA}_i] [\text{Br}^-] [\text{}^t\text{BuOCl}]$$

La expresión desarrollada de esta ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

$$v = k_{H_2O} [H_2O][Br^-][^tBuOCl] + k_{H_3O^+} [H_3O^+][Br^-][^tBuOCl] + k_{HAi} [HAi][Br^-][^tBuOCl]$$

Donde se incluyen tres términos:

- reacción en disolución acuosa sin catalizar ($k_{H_2O}[H_2O] = k_0$),
- catálisis debida a la presencia de protones ($k_{H_3O^+}$) y,
- catálisis debida a la especie ácida de la disolución reguladora (k_{HAi}).

Teniendo en cuenta que el estudio se ha realizado bajo condiciones de aislamiento, estando la concentración de tBuOCl en defecto, la expresión para la velocidad de reacción se puede escribir:

$$v = k_{obs} [^tBuOCl]$$

Comparando ambas ecuaciones se obtiene la siguiente ecuación para la constante de velocidad experimental k_{obs} .

$$k_{obs} = k_0 [Br^-] + k_{H_3O^+} [H_3O^+][Br^-] + k_{HAi} [HAi][Br^-]$$

Teniendo en cuenta el equilibrio ácido-base entre las especies utilizadas para preparar la disolución reguladora:



Y realizando un balance de materia:

$$[HA_i]_T = [HA_i] + [A_i^-]$$

Se puede obtener una expresión para k_{obs} en función de la concentración total de tampón ($[HA_i]_T$).

$$k_{obs} = k_0 [Br^-] + k_{H_3O^+} [H_3O^+][Br^-] + k_{HAi} f_{HAi} [HA_i]_T [Br^-]$$

En donde f_{HAi} representa la fracción de ácido sin disociar de la disolución reguladora ($f_{HAi} = [HA_i]/[HA_i]_T$).

Esta expresión es coherente con los resultados experimentales, ya que permite justificar:

- el orden uno con respecto a la concentración de tBuOCl ,

- el orden uno con respecto a la concentración de Br^- ,
- la dependencia lineal entre la constante de velocidad y la concentración de protones y,
- el aumento de la velocidad al aumentar la concentración de tampón.

Dado que todos los experimentos se han realizado en exceso de Br^- , la ecuación para la constante de orden dos sería:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Br}^-]}$$

$$k_{2\text{nd}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAI}} f_{\text{HAI}} [\text{HAI}]_{\text{T}}$$

Cálculo de las constantes catalíticas:

a) reacción en medio ácido perclórico.

Cuando la concentración de protones del medio se controla utilizando una disolución de ácido perclórico, la ecuación general para la constante experimental se simplifica reduciéndose a:

$$k_{2\text{nd}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Los resultados obtenidos en el estudio de la influencia de la concentración de protones, Tabla 3.5.2.1-2, permiten comprobar la relación lineal existente entre $k_{2\text{nd}}$ y la concentración de protones como se puede ver en la Figura 3.5.2.1-12, obteniéndose por mínimos cuadrados: un valor para la ordenada en el origen de $(0,2 \pm 1) \times 10^3$ y un valor para la pendiente de $(1,19 \pm 0,05) \times 10^6$, siendo el coeficiente de correlación $r=0,9961$.

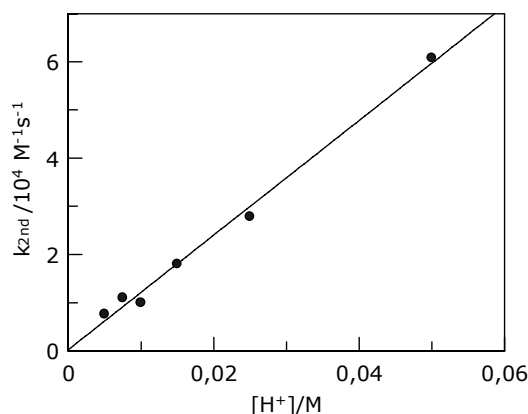


Figura 3.5.2.1-12: Influencia de la concentración de $[H^+]$ sobre k_{2nd} .
(Tabla 3.5.2.1-2).

El valor de la ordenada en el origen no permite calcular el término: $k_{H_2O}[H_2O]=k_0$, dado que el error del valor obtenido es mayor que la propia magnitud. Este término debe ser prácticamente cero y en medios fuertemente ácidos, es prácticamente despreciable frente al término de $k(H_3O^+)$ pero a medida que aumenta el pH podría ser importante; sin embargo, los estudios realizados utilizando disoluciones reguladoras van a permitir comprobar que prácticamente es cero, por lo que se puede eliminar de la ecuación de velocidad.

El valor de la pendiente se corresponde con la constante catalítica del protón, $k(H_3O^+)$, y los resultados experimentales permiten calcular el siguiente valor:

$$k_{H_3O^+} = (1,19 \pm 0,05) \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

En la Figura 3.5.2.1-13 se representa el valor de la constante de orden dos, k_{2nd} , frente al pH, incluyendo los valores de las Tablas 3.5.2.1-1, 3.5.2.1-2 y 3.5.2.1-3, donde puede observarse que el perfil obtenido es exponencial y, parece indicar que a pH altos se tiende hacia un valor constante que sería el valor del término $k_{H_2O}[H_2O]$. Tal como se verá posteriormente al incluir los resultados obtenidos con disoluciones reguladoras, que permiten ampliar el margen de pH estudiado, este valor tiende a cero.

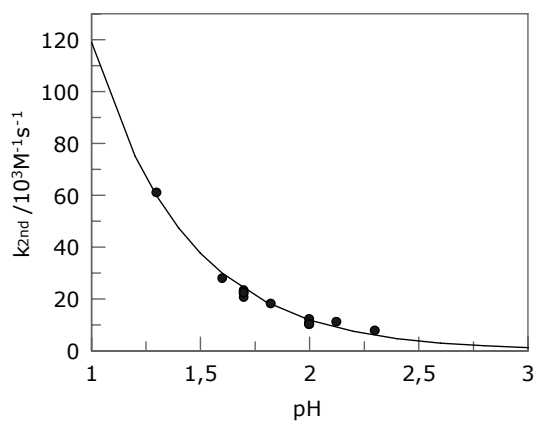


Figura 3.5.2.1-13: Representación de k_{2nd} frente al pH. Valores de las Tablas 3.5.2.1-1, 3.5.2.1-2 y 3.5.2.1-3.

En la Tabla 3.5.2.1-4 se han incluido los resultados obtenidos al estudiar la reacción en medio ácido perclórico a distintas temperaturas, y a partir de estos resultados se pueden calcular también las constantes catalíticas $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ a distintas temperaturas, Tabla 3.5.2.1-13; y por ajustes de estos valores a la ecuación de Arrhenius (Figura 3.5.2.1-14) y a la ecuación derivada de la teoría del complejo activado de Eyring (Figura 3.5.2.1-15) se pueden calcular los parámetros de activación de este proceso catalítico (Tabla 3.5.2.1-15).

$$k_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Br}^-][\text{H}^+]}$$

Tabla 3.5.2.1-13: Influencia de la temperatura sobre las constantes catalíticas $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ a distintas temperaturas.

T/°C	$k_{\text{H}_3\text{O}^+} / 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
15	74 ± 2
25	106 ± 4
35	138 ± 4
45	180 ± 10

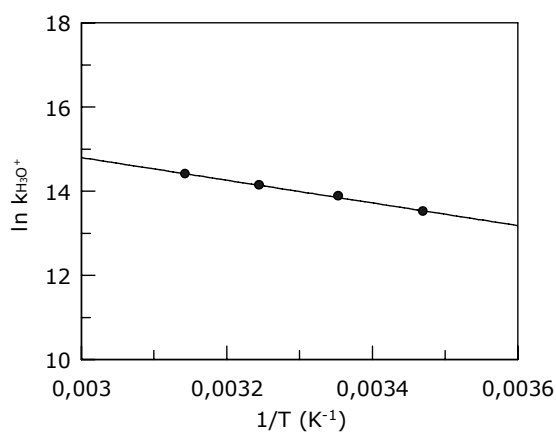


Figura 3.5.2.1-14: Representación de la ecuación de Arrhenius.

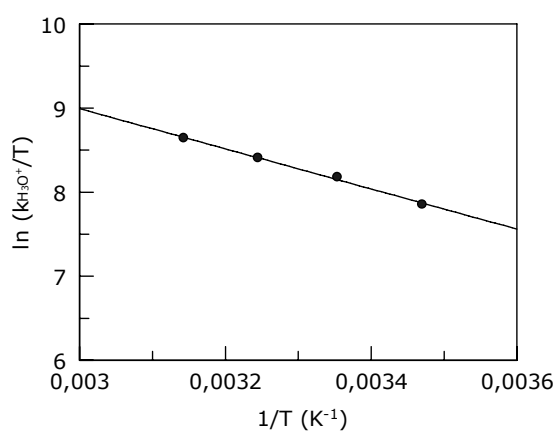


Figura 3.5.2.1-15: Representación de la ecuación de Eyring.

Tabla 3.5.2.1-14: Parámetros de activación para la reacción de ^tBuOCl con Br⁻.

	Ec. Arrhenius	Ec. Eyring
r	-0,9986	-0,9981
O.O	22,9 ± 0,3	16,1 ± 0,3
Pdte.	(-2,7 ± 0,1)×10 ³	(-2,4 ± 0,1)×10 ³
Parámetros activación	A = (8 ± 3)×10 ⁹ M ⁻² s ⁻¹ Ea = (22,4 ± 0,8) KJ mol ⁻¹	ΔS [‡] = (-63± 3) J mol ⁻¹ K ⁻¹ ΔH [‡] = (19,8 ± 0,9) KJ mol ⁻¹

b) reacción en presencia de disoluciones reguladoras.

Un segundo grupo de experimentos se ha realizado utilizando distintas disoluciones reguladoras, en las cuales el ácido débil utilizado para la obtención de estas disoluciones han sido: H_3PO_4 , Cl_2CHCOOH , ClCH_2COOH , CH_3COOH y CH_3OCOOH , lo que ha permitido estudiar la reacción en el intervalo de pH entre 1,26 y 4,58.

Los resultados experimentales nos indican que la velocidad de reacción depende de la naturaleza de las especies utilizadas para la preparación de la disolución reguladora y del pK_a de los ácidos presentes en el medio de reacción. Las representaciones de k_{obs} frente a la concentración total de la disolución reguladora nos muestra la dependencia lineal existente entre ambas variables, pudiendo calcularse por mínimos cuadrados la ordenada en el origen y la pendiente de estas representaciones. Estos resultados aparecen recogidos en la Tabla 3.5.2.1-15.

Dado que se ha comprobado que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$ y de orden uno con respecto a la concentración de Br^- y, en todas las tablas de resultados se ha incluido la constante de velocidad de orden dos, $k_{2\text{nd}}$, en la Tabla 3.5.2.1-15 se presentan los resultados obtenidos para las ordenadas y pendientes de los ajustes de $k_{2\text{nd}}$ vs. $[\text{Disol. Tampón}]_T$. Estos resultados son los que se van a utilizar para la discusión del mecanismo y el cálculo de las constantes catalíticas. Las pendientes de estas representaciones permiten calcular la constante catalítica de cada uno de los ácidos utilizados para la preparación de las disoluciones tampón, estos valores se incluyen también en la Tabla 3.5.2.1-15.

$$k_{2\text{nd}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAI}} f_{\text{HAI}} [\text{HAI}]_T$$

$$\text{Pdte.} = k_{\text{HAI}} f_{\text{HAI}}$$

En la Tabla 3.5.2.1-15 se puede observar que las constantes catalíticas k_{HAI} crecen con la fortaleza del ácido en concordancia con los resultados obtenidos en estudios anteriores^{288,289}, siguiendo el orden: $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^- > \text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^- > \text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^- > \text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

²⁸⁸ J. M. Antelo, F. Arce, J. Campos, M. Parajó, *Int. J. Chem. Kin.*, 28, 391-396 (1996).

²⁸⁹ J. M. Antelo, F. Arce, J. Crueiras, C. Miraz, M. Parajó, *Gazzetta Chimica Italiana*, 127 (1997).

Tabla 3.5.2.1-15: Resultados de los ajustes por mínimos cuadrados en las influencias de la concentración de una disolución reguladora.

Disol. Reguladora	pH _m	f _{HAi}	O.O/10 ³	Pdte./10 ³	k _{HAi} /10 ³ M ⁻² s ⁻¹
Cl ₂ CHCOOH/Cl ₂ CHCOO ⁻ pK _a =1,26	1,71	0,26	17,2 ± 0,6	47,0 ± 2,0	181 ± 8
ClCH ₂ COOH/ClCH ₂ COO ⁻ pK _a =2,60	1,85	0,85	4,4 ± 0,6	26 ± 3	31 ± 3
	2,31	0,66	3,8 ± 0,2	26,6 ± 0,6	40,3 ± 0,9
	2,68	0,45	2,2 ± 0,2	13 ± 1	29 ± 2
	3,27	0,18	0,6 ± 0,1	5,6 ± 0,2	31 ± 1
	3,65	0,08	0,22 ± 0,02	2,8 ± 0,1	35 ± 1
CH ₃ OCO ⁻ OH/CH ₃ OCO ⁻ O ⁻ pK _a =3,53	3,59	0,46	0,24 ± 0,06	4,2 ± 0,2	9,1 ± 0,4
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ pK _a =4,58	3,94	0,81	0,12 ± 0,01	4,54 ± 0,04	5,60 ± 0,05
	4,62	0,48	0,06 ± 0,08	3,0 ± 0,2	6 ± 2
	5,39	0,13	0,024 ± 0,004	0,63 ± 0,02	4,8 ± 0,1

En el caso del tampón de ácido dicloroacético y de ácido metoxiacético sólo se ha realizado una serie de experiencias variando la concentración de tampón a un valor de pH en cada caso, por lo que el valor de la constante k_{HAi} incluida en la Tabla 3.5.2.1-15, se toma directamente como el valor de la constante catalítica para las especies ácidas de estas disoluciones reguladoras. En el caso del ácido monocloroacético y del ácido acético, se han realizado cinco y tres series diferentes respectivamente, por lo que en estos casos para el cálculo de la constante catalítica se puede proceder de dos formas diferentes:

- a) calcular la constante catalítica como valor medio de las constantes incluidas en la Tabla 3.5.2.1-15.

$$k_{\text{ClCH}_2\text{COOH}} = (33 \pm 1) \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (5,5 \pm 0,7) \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- b) realizar la representación de los datos Pdte. vs. f_{HAi} de los valores incluidos en la Tabla 3.5.2.1-15. Estas representaciones se muestran en las Figuras

3.5.2.1-16 y 3.5.2.1-17 comprobándose que existe un buen ajuste lineal entre estas dos variables; obteniéndose una ordenada en el origen prácticamente igual a cero y, el valor de la pendiente se corresponde con la constante catalítica (Tabla 3.5.2.1-16). Se puede observar que los datos obtenidos por estos dos procedimientos son totalmente coincidentes.

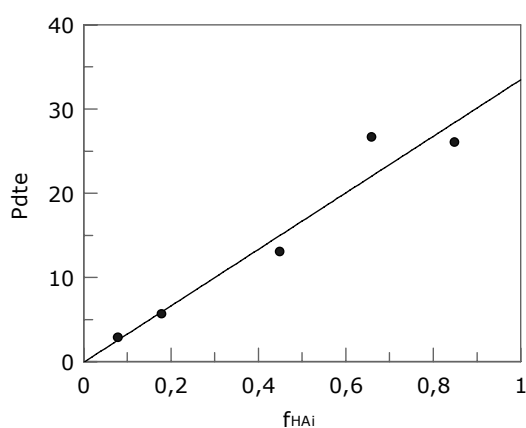


Figura 3.5.2.1-16: Representación $Pdte$ vs. f_{HAI} para $ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-$.

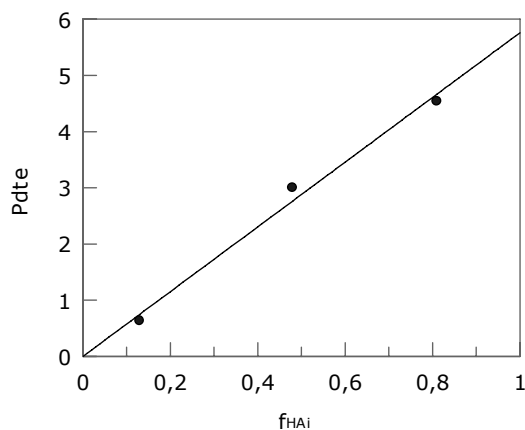
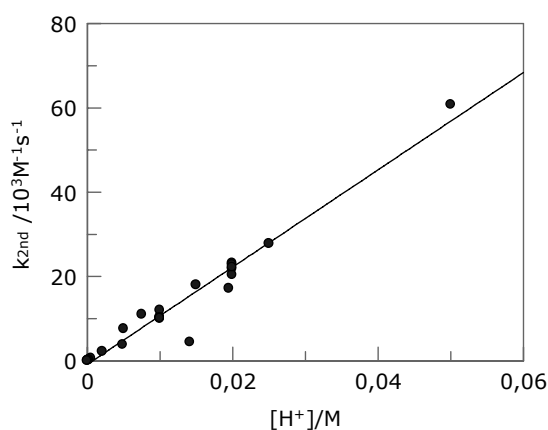


Figura 3.5.2.1-17: Representación $Pdte$ vs. f_{HAI} para CH_3COOH/CH_3COO^- .

Tabla 3.5.2.1-16: Ajustes de regresión lineal de Pdte vs. f_{HAI} .

	$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ $\text{pK}_a=2,60$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{pK}_a=4,58$
O.O	$(0 \pm 3) \times 10^3$	$(0,0 \pm 0,3) \times 10^3$
Pdte	$(33 \pm 5) \times 10^3$	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^3$
r	0,9685	0,9945
$k_{\text{HAI}}/\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$	$(33 \pm 5) \times 10^3$	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^3$

Por otra parte, los valores de las ordenadas resumidas en la Tabla 3.5.2.1-15 se corresponden con la constante de velocidad a concentración de tampón cero, por lo que puede identificarse como la constante de velocidad a ese pH en ausencia de tampón y podrían ser analizadas junto con las constantes de velocidad obtenidas en medio de ácido perclórico. En la Figura 3.5.2.1-18 se representan los valores de la constante de velocidad $k_{2\text{nd}}$ obtenidos en las experiencias realizadas en medio ácido perclórico, junto con las ordenadas en el origen de todas las series de experiencias realizadas para estudiar la influencia de la concentración de las disoluciones reguladoras, donde puede observarse la buena relación lineal existente y el ajuste obtenido por mínimos cuadrados, después de incluir estos valores, conduce al siguiente resultado: ordenada en el origen $(-0,8 \pm 0,8) \times 10^3$, pendiente $(1,15 \pm 0,05) \times 10^6$ y coeficiente de correlación $r=0,9775$.

**Figura 3.5.2.1-18:** Representación de los valores de $k_{2\text{nd}}$ obtenidas en todas las experiencias frente a la concentración de protones.

El valor de la pendiente obtenido en este ajuste permite obtener un valor para la constante catalítica $k(\text{H}_3\text{O}^+)$ totalmente coincidente con el obtenido con las experiencias realizadas en medio ácido perclórico.

$$k_{\text{H}_3\text{O}^+} = (1,15 \pm 0,05) \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La representación de $k_{2\text{nd}}$ frente al pH, Figura 3.5.2.1-19, nos muestra que la constante de velocidad se va haciendo muy pequeña al aumentar el pH, por lo que dicha reacción en medios neutros o básicos, en ausencia de catalizadores, va a transcurrir con velocidades moderadas y para ser estudiada se tendría que utilizar otros métodos espectrofotométricos convencionales.

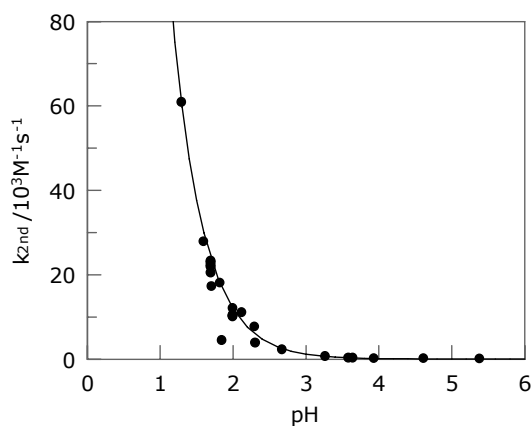


Figura 3.5.2.1-19: Representación de los valores de $k_{2\text{nd}}$ obtenidos en todas las experiencias frente al pH.

Relación de la ley de catálisis de Brönsted

Las constantes de disociación ácida (K_a) y las constantes de velocidad para las reacciones catalizadas por una disolución reguladora (k_{HA}) se pueden correlacionar a través de la relación de la ley de catálisis de Brönsted²⁹⁰, que se muestra en la ecuación:

$$\frac{k_{\text{HA}}}{p} = G_A \left(\frac{\alpha K_a q}{p} \right)$$

en donde **p** es el número de posiciones ácidas equivalentes en el ácido conjugado, **q** es el número de posiciones básicas equivalentes en la base conjugada, **G_A** es la

²⁹⁰ H. Maskill, "The Physical Basis of Organic Chemistry", Chap. 10, Oxford Sci. Publ. (1985).

constante de proporcionalidad de Brönsted y α es la medida de la transferencia protónica en el estado de transición. Los valores de α , para diferentes reacciones en disolución acuosa, suelen estar comprendidos en el intervalo $0 < \alpha < 1$. Esta ecuación corresponde a una relación de energía libre, entre las energías libres de activación para las reacciones de transferencia protónica y las energías libres de las ionizaciones ácidas. El cumplimiento de la ecuación de Brönsted puede comprobarse expresando dicha ecuación de forma logarítmica, tal y como se muestra en la ecuación, dado que así se obtiene una ecuación lineal.

$$\log \frac{k_{HA}}{p} = \log G_A + \alpha \log \left(\frac{K_a q}{p} \right)$$

De la pendiente de la representación: $\log (k_{HA}/p)$ vs. $(\log (K_a q/p))$, se puede obtener el valor de α , y a partir de la ordenada el valor de la constante de proporcionalidad de Bronsted G_A . La representación de Brönsted para estos datos conduce a la Figura 3.5.2.1-20.

En la Tabla 3.5.2.1-17 aparecen recogidos los valores obtenidos para las constantes de velocidad catalíticas en cada caso. Para algunas disoluciones reguladoras sólo se ha estudiado un valor de pH y la constante que se incluye se corresponde a esa experiencia; para las disoluciones reguladoras en las que se ha estudiado más de un pH, el valor incluido en esta tabla es el valor medio obtenido con las distintas series realizadas.

Tabla 3.5.2.1-17: Valores para las constantes catalíticas para la reacción de $^t\text{BuOCl}$ con Br^- .

Especie	pK_a	p	q	$k_{HA_i} / \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
H_3O^+	-1,74	1	3	$(1,15 \pm 0,05) \times 10^6$
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$	1,26	1	2	$(1,81 \pm 0,08) \times 10^5$
$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	2,60	1	2	$(3,3 \pm 0,5) \times 10^4$
$\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-$	3,53	1	2	$(9,1 \pm 0,4) \times 10^3$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,50	1	2	$(5,8 \pm 0,6) \times 10^3$

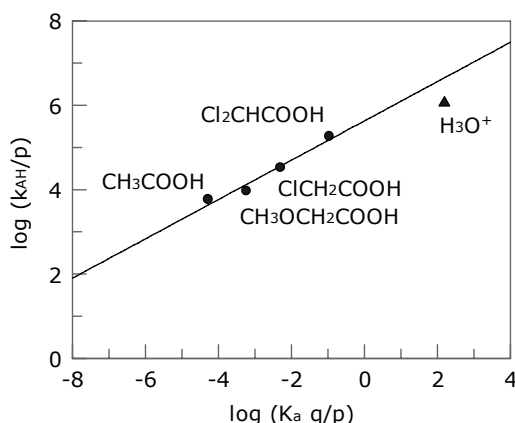
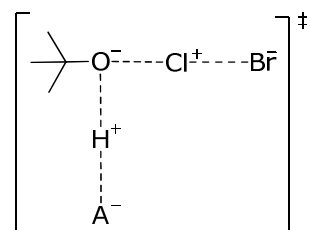


Figura 3.5.2.1-20: Representación de la ley de catálisis de Brønsted.

Se ha obtenido un valor para el $\log G_A$ de $(5,6 \pm 0,2)$ y un valor para el parámetro de Brønsted (α) de $(0,46 \pm 0,06)$. El término, α , correspondiente con la pendiente de la relación de Brønsted, se interpreta normalmente como la medida de la extensión de la transferencia protónica en el estado de transición. El razonamiento consiste en la interpretación de si el estado de transición se asemeja más a los reactivos o a los productos. El valor encontrado nos refleja que la transferencia protónica está próxima al 50%. Se observa en la representación gráfica que el protón se desvía un poco de la relación de Brønsted, lo que probablemente es debido a su solvatación.

Es importante tener en cuenta que en estos procesos el protón de HA no se puede transferir al ${}^t\text{BuOCl}$ en un paso de preequilibrio, porque sino nos encontraríamos ante un proceso de catálisis específica, en donde la constante de velocidad dependería sólo de la concentración de protones y no de la concentración de tampón. Esto quiere decir que el estado de transición va a contener tres especies: HA, ${}^t\text{BuOCl}$ y Br^- .

El átomo de oxígeno de la especie ${}^t\text{BuOCl}$ aceptaría así un protón de HA, al mismo tiempo que se transfiere el Cl^+ al Br^- . Para alcanzar este estado de transición no es necesario que se produzca un choque trimolecular, es necesario que se produzca un acercamiento de la especie HA a las especies débilmente asociadas (${}^t\text{BuOCl}^+\text{Br}^-$) o, tal vez, una aproximación del ion Br^- a las especies (AH^tBuOCl), siempre teniendo en cuenta, como se ha dicho anteriormente, que la transferencia protónica no puede llevarse a cabo completamente antes de la asociación del Cl^+ y el Br^- .



En este estado de transición, aparecen cinco pares de electrones alrededor del átomo de cloro. Esta situación no es inusual si se tiene en cuenta que aparece en especies estables como Cl_3^- . La teoría de repulsión de pares electrónicos de capa de valencia predice un enlace entre C, Cl^+ y Br^- .

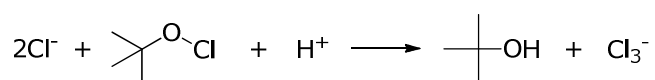
En la bibliografía se encuentra información de la reacción de oxidación de Br^- con HOCl pero no existe información cinética de la reacción de oxidación de Br^- con $^t\text{BuOCl}$. Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral en el estudio de la reacción de oxidación de Br^- con $^t\text{BuOCl}$ han permitido comprobar que el comportamiento cinético es totalmente idéntico al comportamiento encontrado en la reacción de oxidación de Br^- con HOCl.

De forma general los resultados obtenidos se podrían resumir en:

- orden uno con respecto a la concentración de ion Br^- ,
- orden uno con respecto a la concentración de ion $^t\text{BuOCl}$,
- la constante de velocidad no se ve afectada por la variación de la concentración de $^t\text{BuOH}$ por lo que se descarta la posibilidad de que la reacción sea de equilibrio,
- dependencia compleja de la constante de velocidad con respecto a la concentración de H^+ ,
- reacción catalizada por ácidos y bases, por lo que las especies utilizadas como reguladoras del pH van a actuar como catalizadoras de la reacción, obteniéndose constantes catalíticas que se ajustan a una relación de Brönsted.

3.5.2.2 REACCIÓN DE ^tBuOCl CON IONES Cl⁻

Se ha estudiado la reacción de tert-butilhipoclorito con iones cloruro en medio ácido, la reacción se ha realizado utilizando un exceso de más de veinte veces de Cl⁻, en estas condiciones la reacción que tiene lugar se puede representar mediante la siguiente ecuación:



Para obtener información cinética sobre el proceso de reacción y poder así discutir un posible mecanismo, se han diseñado un conjunto de experimentos que permitan determinar: el orden de reacción con respecto a la concentración de ^tBuOCl, la influencia de las concentraciones de Cl⁻ y protones así como, la influencia de la concentración de ^tBuOH, la temperatura y los posibles procesos catalíticos cuando el control de la concentración de protones se realiza utilizando distintas disoluciones reguladoras.

El medio ácido se ha garantizado utilizando una disolución de HClO₄ o bien disoluciones reguladoras de Cl₂CHCOOH/Cl₂CHCOO⁻, ClCH₂COOH/ClCH₂COO⁻, CH₃OCOOH/CH₃OCOO⁻, de tal forma que en cada experimento la concentración de protones va a permanecer prácticamente constante durante la reacción.

Reactivos

Para realizar este estudio se han preparado diversas disoluciones siguiendo las directrices indicadas en el capítulo 3.1.1.

- Disolución de NaCl 2 M.
- Disolución de tert-butilhipoclorito 0,05 M.
- Disolución de ácido perclórico 2,13 M.
- Disolución de perclorato sódico 2 M.
- Disoluciones reguladoras: se han utilizado disoluciones reguladoras de Cl₂CHCOOH/Cl₂CHCOO⁻, ClCH₂COOH/ ClCH₂COO⁻, CH₃OCOOH/ CH₃OCOO⁻.

Instrumental

Para los estudios previos y el seguimiento de la reacción se han utilizado los siguientes equipos descritos en el capítulo 3.1.1:

- Espectrofotómetro Uv-Vis: se ha utilizado para los estudios previos.
- Termostato.

- Espectrofotómetro stopped-flow: se ha utilizado con mezclado asimétrico, para realizar el seguimiento de la reacción.
- pH-metro.

Estudios previos. Selección de la longitud de onda

Con el fin de seleccionar la longitud de onda más adecuada para el seguimiento cinético de esta reacción se han realizado estudios espectrofotométricos de todos los reactivos y de la mezcla en el intervalo entre 200 y 360 nm. Estos estudios han permitido comprobar que en la mezcla de reacción aparece un máximo de absorción a 323 nm, Figura 3.5.2.2-1, que se corresponde con el máximo de absorción de la especie Cl_3^- formada en la reacción ($\lambda_{\text{max}}=323 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}}=180 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²⁹¹ y por tanto, esta será la longitud de onda que se ha utilizado para el seguimiento de la reacción.

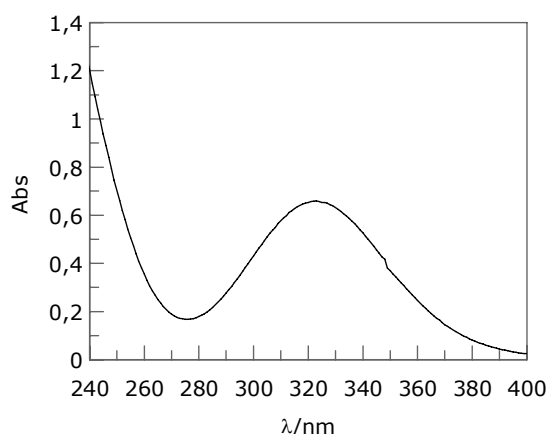


Figura 3.5.2.2-1: Espectro UV-Vis de la mezcla de reacción. $T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{H}^+]=0,1 \text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1 \text{ M}$.

Mezcla de reacción

El estudio de la reacción del tBuOCl con iones Cl^- se ha realizado de forma semejante al estudio de la reacción del tBuOCl con iones Br^- . En los estudios previos realizados se ha comprobado que esta reacción es muy rápida por lo que su estudio cinético ha sido necesario realizarlo utilizando un espectrofotómetro de flujo detenido con mezclado asimétrico, que ha permitido minimizar la presencia de acetonitrilo en el medio de reacción dado que la disolución de tBuOCl se ha

²⁹¹ M. Parajó Montes, *Tesis*, Univ. Santiago de Compostela (1994)

preparado utilizando como disolvente acetonitrilo, para evitar de este modo procesos de descomposición y de hidrólisis de este reactivo.

La concentración de Cl^- se ha mantenido siempre por lo menos veinte veces más alta que la concentración de $^t\text{BuOCl}$; en estas condiciones ha sido posible aplicar la aproximación de aislamiento a la concentración de iones cloruro, aproximación que consiste en suponer que la concentración de estos iones va a ser prácticamente constante en el transcurso de cada experimento.

Se han mantenido constante la temperatura, realizándose la totalidad de los experimentos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ excepto en una serie en la cual se ha estudiado precisamente la influencia de la temperatura.

En todos los casos se ha mantenido constante la fuerza iónica, añadiendo en cada caso el volumen necesario de una disolución de NaClO_4 2 M.

La concentración de protones ha sido otro parámetro que se ha mantenido constante en cada experimento, mediante la adición de un volumen conocido de una disolución valorada de ácido perclórico o bien mediante la utilización de disoluciones reguladoras. También se ha estudiado el posible efecto catalítico de las especies utilizadas para la preparación de la disolución reguladora.

Orden de reacción

Teniendo en cuenta la ecuación estequiométrica para la reacción objeto de estudio, la ecuación de velocidad podría escribirse de la forma:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_3^-]}{dt} = k [\text{Cl}^-]^a [\text{H}^+]^b [{}^t\text{BuOCl}]^c$$

Tal como se ha indicado en los párrafos anteriores, todos los experimentos se han realizado en condiciones en las que las concentraciones de Cl^- y de H^+ son prácticamente constantes durante el desarrollo de cada experimento, por lo que:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_3^-]}{dt} = k_{\text{obs}} [{}^t\text{BuOCl}]^c$$

donde k_{obs} representa la constante de velocidad, siendo su expresión:

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Cl}^-]^a [\text{H}^+]^b$$

Si se supone que el orden con respecto al ${}^t\text{BuOCl}$ es $c=1$, la ecuación integrada para esta ecuación de pseudo-orden uno queda de la forma:

$$\ln \frac{[{}^t\text{BuOCl}]_t}{[{}^t\text{BuOCl}]_0} = -k_{\text{obs}} \times t$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre la absorbancia y las concentraciones, la ecuación integrada se puede expresar:

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k_{\text{obs}} t$$

Que escrita de forma exponencial es:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t}$$

Para comprobar si la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de ${}^t\text{BuOCl}$, se han ajustado los datos absorbancia y tiempo a estas ecuaciones, encontrándose que en todos los casos, en los que se han mantenido las condiciones de aislamiento, los resultados se ajustaban perfectamente a estas ecuaciones tal como puede comprobarse en la Figura 3.5.2.2-2.

Todas las experiencias se han repetido entre seis y diez veces, comprobándose que la desviación de los valores con respecto al valor medio era menor del 3%, incluyéndose en las tablas el valor medio obtenido para cada experimento.

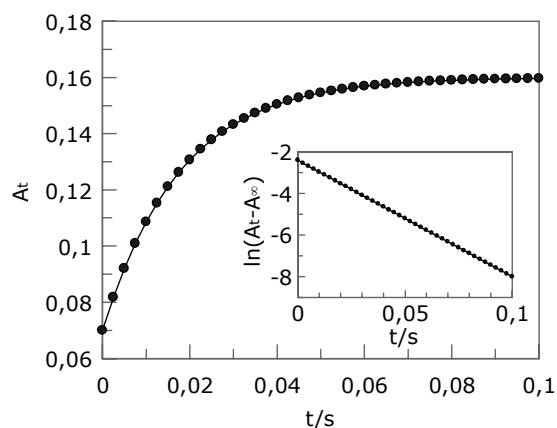


Figura 3.5.2.2-2: Ajustes de los datos experimentales a la ecuación de orden uno. $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[{}^t\text{BuOCl}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^{-}]=0,1\text{ M}$, $[\text{H}^{+}]=0,05\text{ M}$.

Influencia de la concentración de cloruro

Para estudiar el efecto de la concentración de ion cloruro sobre la constante de velocidad, se han realizado series de experiencias en las que se ha variado la concentración de iones Cl^- manteniendo constantes la concentración de $^t\text{BuOCl}$, la temperatura, la fuerza iónica y la concentración de iones H^+ .

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.2.2-1, donde se puede observar un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración de iones Cl^- . En la Figura 3.5.2.2-3, se muestra la existencia de una relación lineal entre la constante de velocidad k_{obs} y la concentración de Cl^- , lo que nos indica que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de Cl^- , $a=1$, obteniendo por mínimos cuadrados: un ordenada en el origen de (1 ± 2) , un valor para la pendiente de (535 ± 14) y siendo el coeficiente de regresión $r=0,9986$.

De acuerdo con este resultado puede definirse una constante de orden dos, $k_{2\text{nd}}$:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$k_{2\text{nd}} = k[\text{H}^+]^b$$

Los valores calculados de $k_{2\text{nd}}$ a partir de la ecuación anterior se incluyen también en la Tabla 3.5.2.2-1.

Tabla 3.5.2.2-1: Influencia de la concentración de Cl^- sobre la constante de velocidad. $\lambda=323 \text{ nm}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I=0,5\text{M}$, $[^t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+]=0,05 \text{ M}$.

$[\text{Cl}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,025	$15,4 \pm 0,7$	616 ± 28
0,050	27 ± 1	540 ± 20
0,10	56 ± 3	560 ± 30
0,15	81 ± 3	540 ± 20
0,20	104 ± 5	520 ± 25
0,25	138 ± 7	552 ± 28

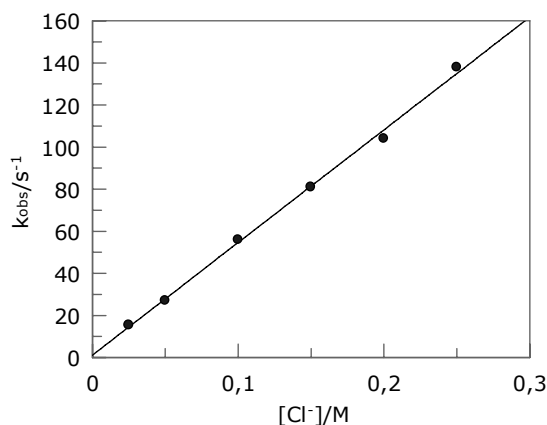


Figura 3.5.2.2-3: Influencia de la concentración de Cl^- sobre la constante de velocidad. $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5\text{M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}$ M, $[\text{H}^+]=0,05$ M.

Influencia de la concentración de ácido perclórico

Se ha estudiado el efecto de la concentración de ácido perclórico sobre la constante de velocidad, k_{obs} , variando la concentración del mismo entre 0,02 y 0,10 M y, manteniendo constantes la temperatura a 25 °C, la fuerza iónica a 0,5 M y las concentraciones de tBuOCl y de ion Cl^- .

Los valores obtenidos de la constante de velocidad para cada concentración de ácido utilizada se resumen en la Tabla 3.5.2.2-2, en donde puede observarse un aumento de la velocidad a medida que aumenta la concentración de ácido. En esta tabla se incluye también los valores calculados para la constante $k_{2\text{nd}}$.

Tabla 3.5.2.2-2: Influencia de la concentración de H^+ sobre la constante de velocidad. $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5\text{M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}$ M, $[\text{Cl}^-]=0,1$ M.

$[\text{H}^+]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,02	24 ± 1	240 ± 10
0,03	37 ± 2	370 ± 20
0,04	45 ± 1	450 ± 10
0,06	60 ± 1	600 ± 10
0,08	81 ± 2	810 ± 20
0,10	101 ± 5	1010 ± 50

En la Figura 3.5.2.2-4, se puede observar que existe una relación lineal entre k_{obs} y $[\text{H}^+]$. Los resultados del análisis de regresión lineal nos muestran un valor para la ordenada en el origen de (7 ± 2) , un valor para la pendiente de (933 ± 29) y un coeficiente de regresión lineal $r=0,9980$.

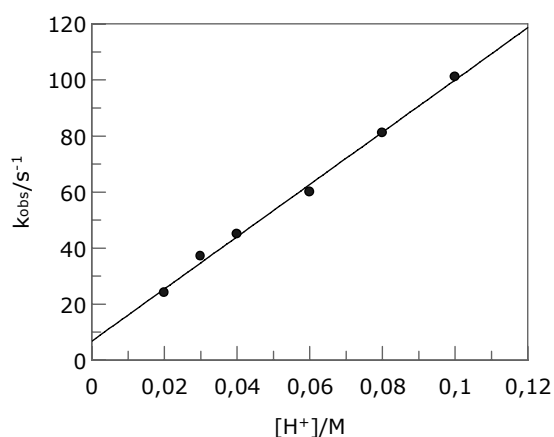


Figura 3.5.2.2-4: Influencia de la $[\text{H}^+]$ sobre la constante de velocidad. $I=0,5\text{M}$, $\lambda=323\text{ nm}$, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1\text{ M}$.

Influencia de la concentración de una disolución tBuOH

Se ha realizado el estudio del efecto de la concentración de tBuOH sobre la constante de velocidad para la reacción del Cl^- con tBuOCl , para comprobar si la reacción es reversible. Para ello se han realizado una serie de experiencias en las que se ha variado la concentración de tBuOH y se han mantenido todos los demás parámetros constantes; en estas condiciones no se ha encontrado una influencia al menos apreciable sobre la misma, por lo que se puede decir que en estas condiciones la reacción no es reversible. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.5.2.2-3.

Tabla 3.5.2.2-3: Influencia de la concentración de $t\text{BuOH}$ sobre k_{obs} . $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Cl}^-]=0,1$ M, $[\text{H}^+]=0,05$ M.

$[t\text{BuOH}]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
0,01	59 ± 2
0,02	61 ± 2
0,04	62 ± 1
0,06	60 ± 2
0,08	59 ± 2
0,10	58 ± 2

Influencia de la temperatura

Se ha estudiado también la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción, manteniendo constantes los restantes parámetros experimentales.

Los resultados obtenidos para cada temperatura se muestran en la Tabla 3.5.2.2-4, en donde se puede observar que se produce un aumento de la constante de velocidad al aumentar la temperatura. Estos datos nos permiten comprobar que se cumplen la ecuación de Arrhenius y la ecuación derivada de la teoría del complejo activado de Eyring.

Tabla 3.5.2.2-4: Influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad. $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Cl}^-]=0,1$ M, $[\text{H}^+]=0,03$ M.

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
25	34 ± 1	340 ± 10
35	$54,5 \pm 0,9$	545 ± 90
45	82 ± 2	820 ± 20

Influencia de la concentración de cloruro en presencia de una disolución reguladora de $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$

Para estudiar el efecto de la concentración de ion cloruro sobre la constante de velocidad en presencia de una disolución reguladora de $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ($\text{pK}_a=2,60$) se han diseñado una serie de experiencias en las que se ha variado la concentración de ion Cl^- , manteniendo constante la

concentración de $^t\text{BuOCl}$, la concentración de protones, la temperatura y la fuerza iónica.

En la Tabla 3.5.2.2-5 se recogen los resultados obtenidos. La representación de los valores de k_{obs} vs. $[\text{Cl}^-]$, Figura.3.5.2.2-7, muestran la dependencia lineal entre ambas variables lo que confirma el pseudo-orden uno con respecto a la concentración de ion Cl^- , en las condiciones de pH estudiadas.

Tabla 3.5.2.2-5: Influencia de $[\text{Cl}^-]$ sobre k_{obs} . $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-3}$ M, $[\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-]_{\text{T}}=0,5$ M.

$[\text{Cl}^-]/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,050	$2,4 \pm 0,2$	48 ± 4	2,57
0,10	$5,1 \pm 0,2$	51 ± 2	2,53
0,15	$7,7 \pm 0,4$	51 ± 3	2,62
0,20	$10,2 \pm 0,5$	51 ± 2	2,70

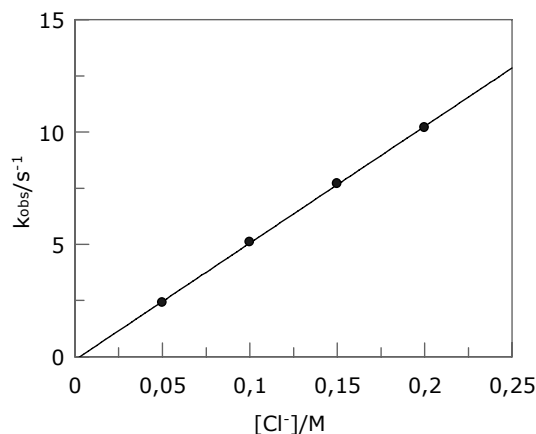


Figura 3.5.2.2-7: Influencia de la $[\text{Cl}^-]$ sobre k_{obs} . $\lambda=323$ nm, $T=25$ °C, $I=0,5$ M, $[^t\text{BuOCl}]=2 \times 10^{-3}$ M, $[\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-]_{\text{T}}=0,5$ M.

Los valores obtenidos en el ajuste por mínimos cuadrados de la representación de k_{obs} vs. $[\text{Cl}^-]$, han permitido obtener un valor para la ordenada en el origen de $(-0,15 \pm 0,09)$, un valor para la pendiente de $(52,0 \pm 0,6)$ y un valor para el coeficiente de regresión lineal $r=0,9998$.

Influencia de la concentración de una disolución reguladora

Para poder estudiar el efecto de la concentración de distintas disoluciones reguladoras sobre la velocidad de reacción, se han diseñado unas series de experiencias en las que se ha variado el pH del medio, utilizando para ello distintas disoluciones de: $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$, $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ y $\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-$.

En todas las series de experiencias la concentración de la disolución reguladora se ha variado entre 0,05 y 0,50 M, manteniendo constantes la temperatura, la fuerza iónica, la concentración de Cl^- y la concentración de $^t\text{BuOCl}$. La constancia en la fuerza iónica se ha conseguido utilizando una disolución de NaClO_4 .

Se ha observado que los valores de la constante de velocidad aumentan con la concentración de disolución reguladora manteniéndose el pH constante en toda la serie. Estos resultados sugieren la posible existencia de un proceso de catálisis. Este efecto catalítico se ha observado en todas las disoluciones reguladoras utilizadas como puede verse a continuación en las siguientes tablas y figuras.

Tabla 3.5.2.2-6: Influencia de la $[\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampon}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2nd}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
0,98	0,050	90 ± 3	900 ± 30	1,00
	0,075	92 ± 2	920 ± 20	0,99
	0,10	93 ± 1	930 ± 10	0,99
	0,25	102 ± 3	1020 ± 30	0,96
	0,35	106 ± 2	1060 ± 20	0,98
	0,50	111 ± 1	1110 ± 10	0,98
1,52	0,050	$24,0 \pm 0,4$	240 ± 4	1,58
	0,075	$27,3 \pm 0,6$	273 ± 6	1,54
	0,10	28 ± 1	280 ± 10	1,50
	0,25	32 ± 1	320 ± 10	1,53
	0,35	34 ± 1	340 ± 10	1,48
	0,50	39 ± 1	390 ± 10	1,49
1,67	0,050	21 ± 1	210 ± 10	1,67
	0,075	22 ± 1	220 ± 10	1,67
	0,10	24 ± 1	240 ± 10	1,67
	0,25	27 ± 1	270 ± 10	1,67
	0,35	29 ± 1	290 ± 10	1,67
	0,50	31 ± 2	310 ± 20	1,67

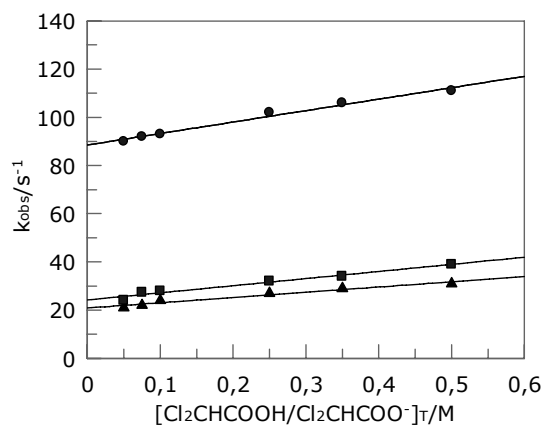


Figura 3.5.2.2-8: Influencia de la $[Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^{\circ}C$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[^tBuOCl]=2 \times 10^{-3}\text{ M}$, $[Cl^-]=0,1\text{ M}$. ● $pH_m=0,98$, ■ $pH_m=1,52$, ▲ $pH_m=1,67$.

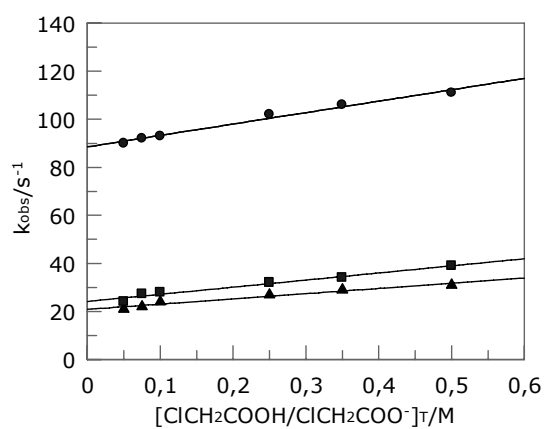


Figura 3.5.2.2-9: Influencia de la concentración de $ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-$ sobre k_{obs} a distintos valores de pH. $T=25\text{ }^{\circ}C$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[Cl^-]=0,1\text{ M}$, $[^tBuOCl]=2 \times 10^{-3}\text{ M}$. ● $pH_m=1,93$, ■ $pH_m=2,34$, ▲ $pH_m=2,53$, ▼ $pH_m=3,15$.

Tabla 3.5.2.2-7: Influencia de la $[\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampón}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
1,93	0,050	$11,8 \pm 0,4$	118 ± 4	1,90
	0,075	$12,4 \pm 0,3$	124 ± 3	1,91
	0,10	$12,8 \pm 0,1$	128 ± 1	1,94
	0,25	$13,5 \pm 0,8$	135 ± 8	1,90
	0,35	14 ± 1	140 ± 10	1,97
	0,50	$15,0 \pm 0,7$	150 ± 7	1,97
2,34	0,050	$5,7 \pm 0,2$	57 ± 2	2,32
	0,075	$5,5 \pm 0,3$	55 ± 3	2,35
	0,10	$5,6 \pm 0,2$	56 ± 2	2,32
	0,25	$6,2 \pm 0,3$	62 ± 3	2,36
	0,35	$7,0 \pm 0,3$	70 ± 3	2,33
	0,50	$8,0 \pm 0,5$	80 ± 5	2,38
2,53	0,050	3 ± 0	30 ± 0	2,55
	0,075	$3,3 \pm 0,1$	33 ± 1	2,53
	0,10	$3,5 \pm 0,1$	35 ± 1	2,52
	0,25	$4,3 \pm 0,2$	43 ± 2	2,49
	0,35	$4,8 \pm 0,2$	48 ± 2	2,52
	0,50	$5,6 \pm 0,2$	56 ± 2	2,53
3,15	0,050	$1,1 \pm 0,1$	11 ± 1	3,13
	0,075	$1,4 \pm 0,1$	14 ± 1	3,14
	0,10	$1,6 \pm 0,1$	16 ± 1	3,11
	0,25	$2,4 \pm 0,2$	24 ± 2	3,17
	0,35	$2,6 \pm 0,3$	26 ± 3	3,15
	0,50	$3,4 \pm 0,3$	34 ± 3	3,21

Tabla 3.5.2.2-8: Influencia de $[\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=323\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1\text{ M}$.

pH_m	$[\text{Disol.Tampón}]_T/\text{M}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$	$k_{2\text{nd}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	pH
3,33	0,050	$0,55 \pm 0,03$	$5,5 \pm 0,3$	3,35
	0,075	$0,65 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,3$	3,36
	0,10	$0,84 \pm 0,03$	$8,4 \pm 0,3$	3,25
	0,25	$1,23 \pm 0,06$	$12,3 \pm 0,6$	3,33
	0,35	$1,47 \pm 0,09$	$14,7 \pm 0,9$	3,35
	0,50	$1,88 \pm 0,09$	$18,8 \pm 0,9$	3,36

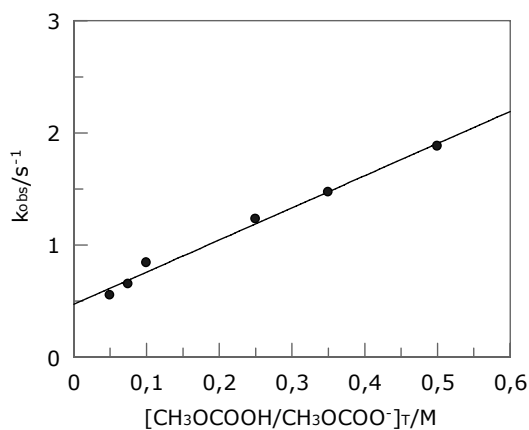


Figura 3.5.2.2-10: Influencia de $[\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-]$ sobre k_{obs} . $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda=266\text{ nm}$, $I=0,5\text{ M}$, $[\text{tBuOCl}]=2\times 10^{-5}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=0,1\text{ M}$. ● $\text{pH}_m=3,53$.

En la Tabla 3.5.2.2-9 se resumen los resultados de los ajustes por mínimos cuadrados de los valores de k_{obs} vs. $[\text{HA}]_T$ para todas las series de experiencias realizadas con las distintas disoluciones reguladoras.

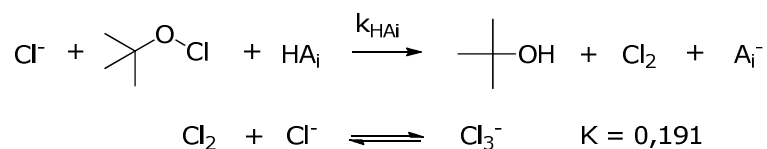
Tabla 3.5.2.2-9: Resultados de los ajustes por mínimos cuadrados de la influencia de la concentración de una disolución reguladora.

Disol. Reguladora	pH _m	f _{HA_i}	O.O	Pdte.	r
Cl ₂ CHCOOH/Cl ₂ CHCOO ⁻ pK _a =1,26	0,98	0,65	88,0 ± 0,8	47 ± 3	0,9921
	1,52	0,35	24,2 ± 0,7	30 ± 3	0,9834
	1,67	0,28	20,9 ± 0,6	22 ± 2	0,9784
ClCH ₂ COOH/ClCH ₂ COO ⁻ pK _a =2,60	1,93	0,82	11,8 ± 0,2	6,3 ± 0,6	0,9812
	2,34	0,64	5,1 ± 0,1	5,4 ± 0,6	0,9789
	2,53	0,54	2,86 ± 0,06	5,5 ± 0,2	0,9969
	3,15	0,22	1,0 ± 0,1	4,8 ± 0,3	0,9895
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻ pK _a =4,58	3,53	0,92	0,47 ± 0,04	2,9 ± 0,1	0,9945

Mecanismo y discusión

La reacción objeto de estudio es la oxidación de ion Cl⁻ para dar Cl₂, actuando como oxidante el Cl⁺ del ^tBuOCl. Se trata de una reacción análoga a la que tiene lugar entre el ^tBuOCl con el Br⁻, por otra parte, la tendencia de los resultados experimentales es similar en ambos casos por lo que debe esperarse que la reacción transcurra a través de un mecanismo de reacción idéntico.

De acuerdo con lo anterior el mecanismo que se propone sería el siguiente:



La etapa k_{HA_i} representa los procesos de reacción que tienen lugar en disolución acuosa en presencia de distintas especies que pueden actuar como catalizadoras de esta reacción, por lo tanto, a partir de este mecanismo se obtiene una ecuación general de velocidad como un sumatorio de términos en el que se incluyen las distintas especies que pueden actuar como catalizadoras del proceso:

$$v = - \frac{d[{}^t\text{BuOCl}]}{dt} = \sum_i k_{\text{HAi}} [\text{HA}_i][\text{Cl}^-][{}^t\text{BuOCl}]$$

La expresión desarrollada de esta ecuación de velocidad puede escribirse de la forma:

$$v = k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}^-][{}^t\text{BuOCl}] + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-][{}^t\text{BuOCl}] + k_{\text{HAi}} [\text{HA}_i][\text{Cl}^-][{}^t\text{BuOCl}]$$

Donde se incluyen tres términos:

- reacción en disolución acuosa sin catalizar ($k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] = k_0$),
- catálisis debida a la presencia de protones ($k_{\text{H}_3\text{O}^+}$) y,
- catálisis debida a la especie ácida de la disolución reguladora (k_{HAi}).

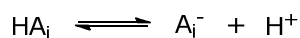
Teniendo en cuenta que el estudio se ha realizado bajo condiciones de aislamiento estando la concentración de ${}^t\text{BuOCl}$ en defecto, la expresión para la velocidad de reacción se puede escribir:

$$v = k_{\text{obs}} [{}^t\text{BuOCl}]$$

Comparando ambas ecuaciones se obtiene la siguiente ecuación para la constante de velocidad experimental k_{obs} .

$$k_{\text{obs}} = k_0 [\text{Br}^-] + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-] + k_{\text{HAi}} [\text{HA}_i][\text{Br}^-]$$

Teniendo en cuenta el equilibrio ácido-base entre las especies utilizadas para preparar la disolución reguladora:



Y realizando un balance de materia:

$$[\text{HA}_i]_{\text{T}} = [\text{HA}_i] + [\text{A}_i^-]$$

Se puede obtener una expresión para k_{obs} en función de la concentración total de tampón ($[\text{HA}_i]_{\text{T}}$).

$$k_{\text{obs}} = k_0 [\text{Br}^-] + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Br}^-] + k_{\text{HAi}} f_{\text{HAi}} [\text{HA}_i]_{\text{T}} [\text{Br}^-]$$

En donde f_{HAI} representa la fracción de ácido sin disociar de la disolución reguladora ($f_{\text{HAI}} = [\text{HAI}]/[\text{HAI}]_{\text{T}}$)

Esta expresión es coherente con los resultados experimentales. Ya que permite justificar:

- el orden uno con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$,
- el orden uno con respecto a la concentración de Cl^- ,
- la dependencia lineal entre la constante de velocidad y la concentración de protones y,
- el aumento de la velocidad al aumentar la concentración de tampón.

Dado que todos los experimentos se han realizado en exceso de Cl^- , la ecuación para la constante de orden dos sería:

$$k_{2\text{nd}} = \frac{k_{\text{obs}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$k_{2\text{nd}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{HAI}} f_{\text{HAI}} [\text{HAI}]_{\text{T}}$$

Cálculo de las constantes catalíticas:

a) reacción en medio ácido perclórico.

Cuando la concentración de protones del medio se controla utilizando una disolución de ácido perclórico, la ecuación general para la constante experimental se simplifica reduciéndose a:

$$k_{2\text{nd}} = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Los resultados Tabla 3.5.2.2-2, permiten comprobar la relación lineal existente entre $k_{2\text{nd}}$ y $[\text{H}_3\text{O}^+]$ como se puede ver en la Figura 3.5.2.2-11, obteniéndose una ordenada en el origen (67 ± 18) y una pendiente de $(9,3 \pm 0,3) \times 10^3$ siendo el coeficiente de correlación $r=0,9980$.

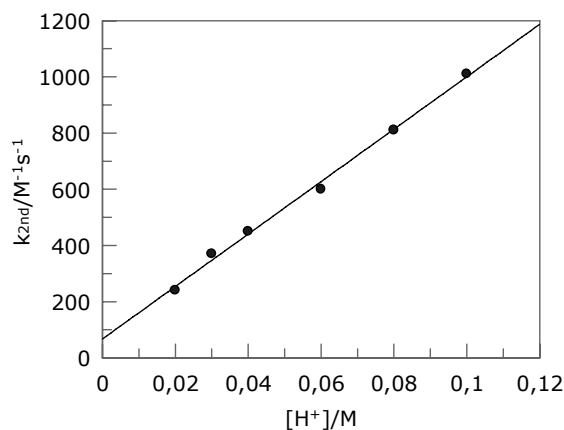


Figura 3.5.2.1-11: Influencia de la concentración de $[H^+]$ sobre k_{2nd} (Tabla 3.5.2.2-2).

El valor de la pendiente se corresponde con la constante catalítica del protón, $k(H_3O^+)$, y los resultados experimentales permiten calcular el siguiente valor:

$$k_{H_3O^+} = (9,3 \pm 0,3) \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Por otra parte, la relación lineal que se muestra en la Figura 3.5.2.2-11 y el ajuste realizado por mínimos cuadrados permiten obtener un valor de la ordenada en el origen diferente de cero aunque acompañado de un error de más del 25 %. Este valor que se corresponde con la constante de velocidad de la reacción en disolución acuosa sin intervención de ninguna especie catalítica es muy pequeño comparado con el valor de la constante catalítica $k(H_3O^+)$, y sólo tendría importancia cuando la reacción se realiza en medios alcalinos o ligeramente ácidos. Sin embargo, al analizar los resultados obtenidos utilizando disoluciones reguladoras se verá que la contribución del término de la reacción sin catalizar (k_0) no va a ser importante.

En la Figura 3.5.2.2-12 se representa el valor de la constante de orden dos, k_{2nd} , frente al pH de los valores incluidos en las Tablas 3.5.2.2-1 y 3.5.2.2-2. Sobre estos valores se ha superpuesto el valor de la constante k_{2nd} que se obtendría considerando los valores de las constantes catalíticas obtenidas en este ajuste lineal, y puede observarse que el perfil obtenido es exponencial y que tiende a un valor muy pequeño o prácticamente cero a pH altos.

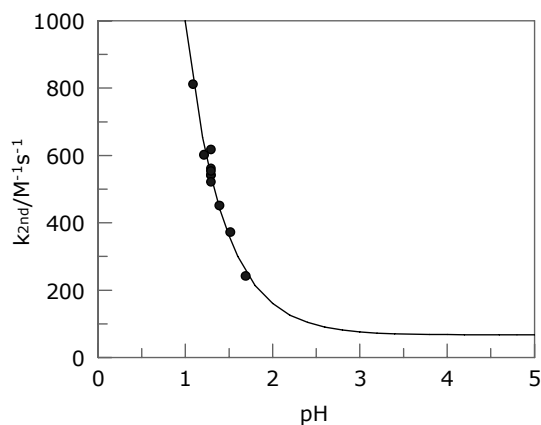


Figura 3.5.2.2-12: Representación de k_{2nd} frente al pH. Valores de las Tablas 3.5.2.1-1 y 3.5.2.1-2.

En la Tabla 3.5.2.2-4 se han incluido los resultados obtenidos al estudiar la reacción en medio de ácido perclórico a distintas temperaturas, y a partir de estos resultados se pueden calcular también las constantes catalíticas $k(H_3O^+)$ a distintas temperaturas, Tabla 3.5.2.2-9; y a partir de estos valores se podrán calcular los parámetros de activación para el proceso catalítico, Figuras 3.5.2.2-13, 3.5.2.2-14 y Tabla 3.5.2.2-10.

$$k_{H_3O^+} = \frac{k_{obs}}{[Cl^-][H^+]}$$

Tabla 3.5.2.2-13: Influencia de la temperatura sobre las constantes catalíticas $k(H_3O^+)$ a distintas temperaturas.

T/°C	$k_{H_3O^+} / 10^4 M^{-2}s^{-1}$
25	$1,1 \pm 0,3$
35	$1,8 \pm 0,3$
45	$2,73 \pm 0,07$

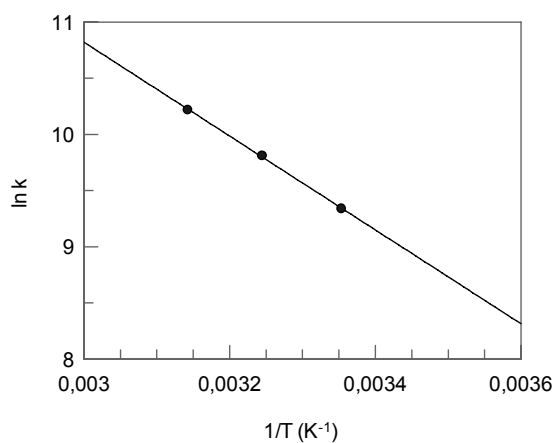


Figura 3.5.2.2-13: Representación de la ecuación de Arrhenius.

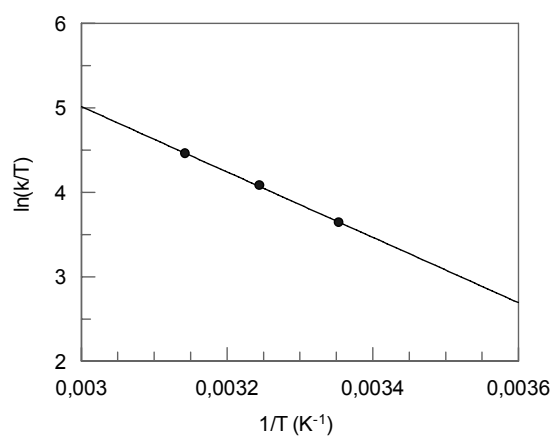


Figura 3.5.2.2-14: Representación de la ecuación de Eyring.

Tabla 3.5.2.2-10: Parámetros de activación para la reacción del $t\text{BuOCl}$ con Cl^- .

	Ec. Arrhenius	Ec. Eyring
r	-0,9997	-0,9997
O.O	$23,3 \pm 0,3$	$16,6 \pm 0,3$
Pdte.	$(-4,18 \pm 0,09) \times 10^3$	$(-3,9 \pm 0,1) \times 10^3$
Parámetros activación	$A = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $E_a = (34,7 \pm 0,8) \text{ KJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger = (-59 \pm 3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = (32,2 \pm 0,8) \text{ KJ mol}^{-1}$

b) reacción en presencia de disoluciones reguladoras.

Un segundo grupo de experimentos se ha realizado utilizando distintas disoluciones reguladoras, en las cuales los ácidos débiles utilizados para la obtención de estas disoluciones han sido: Cl_2CHCOOH , ClCH_2COOH y CH_3OCOOH , lo que ha permitido estudiar la reacción en el intervalo de pH entre 1,26 y 3,53.

Los resultados experimentales nos indican que la velocidad de reacción depende de la naturaleza de las especies utilizadas para la preparación de la disolución reguladora y del pK_a de los ácidos presentes en el medio de reacción. Las representaciones de k_{obs} frente a la concentración total de la disolución reguladora nos muestran la dependencia lineal existente entre ambas variables, pudiendo calcularse por mínimos cuadrados la ordenada en el origen y la pendiente de estas representaciones. Estos resultados aparecen recogidos en la Tabla 3.5.2.2-9.

Dado que se ha comprobado que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de $^t\text{BuOCl}$ y de orden uno con respecto a la concentración de Cl^- y, en todas las tablas de resultados se ha incluido la constante de velocidad de orden dos, $k_{2\text{nd}}$, en la Tabla 3.5.2.2-11 se presentan los resultados obtenidos para las ordenadas y pendientes de los ajustes de $k_{2\text{nd}}$ vs. $[\text{Disol. Tampón}]_T$. Estos resultados son los que se van a utilizar para la discusión del mecanismo y el cálculo de las constantes catalíticas.

Tabla 3.5.2.2-11: Resultados de los ajustes por mínimos cuadrados de la influencia de la concentración de una disolución reguladora.

Disol. Reguladora	pH _m	f_{HA_i}	O.O	Pdte.	$k_{\text{HA}_i}/\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}/\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$ $\text{pK}_a=1,26$	0,98	0,65	880 ± 8	470 ± 30	723 ± 46
	1,52	0,35	242 ± 7	300 ± 30	857 ± 46
	1,67	0,28	209 ± 6	220 ± 20	786 ± 71
$\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ $\text{pK}_a=2,60$	1,93	0,82	118 ± 2	63 ± 6	77 ± 7
	2,34	0,64	51 ± 1	54 ± 6	84 ± 9
	2,53	0,54	$28,6 \pm 0,6$	55 ± 2	102 ± 4
	3,15	0,22	10 ± 1	48 ± 3	218 ± 14
$\text{CH}_3\text{OCOOH}/\text{CH}_3\text{OCOO}^-$ $\text{pK}_a=3,53$	3,53	0,5	$4,7 \pm 0,4$	$29,1 \pm 1$	$58,2 \pm 2$

Los valores de las ordenadas resumidas en la Tabla 3.5.2.2-11, se corresponden con la constante de velocidad a concentración de tampón cero, por lo que puede identificarse como la constante de velocidad a ese pH en ausencia de tampón y podrían ser analizadas junto con las constantes de velocidad obtenidas en medio de ácido perclórico.

En la Figura 3.5.2.2-15 se representan los valores de la constante de velocidad k_{2nd} obtenidos en las experiencias realizadas en medio ácido perclórico junto con las ordenadas en el origen de todas las series de experiencias realizadas para estudiar la influencia de la concentración de las disoluciones reguladoras, donde puede observarse la buena relación lineal existente y el ajuste obtenido por mínimos cuadrados conduce al siguiente resultado: ordenada en el origen (32 ± 21) pendiente $(9,6 \pm 0,4) \times 10^3$ y coeficiente de correlación $r=0,9831$. Aunque el ajuste por mínimos cuadrados conduce a un valor de la ordenada distinto de cero, este valor está acompañado por un error muy grande y además la representación gráfica nos muestra que los valores tienden a cero a medida que se aumenta el pH. Esto nos permite concluir que $k_o \approx 0$.

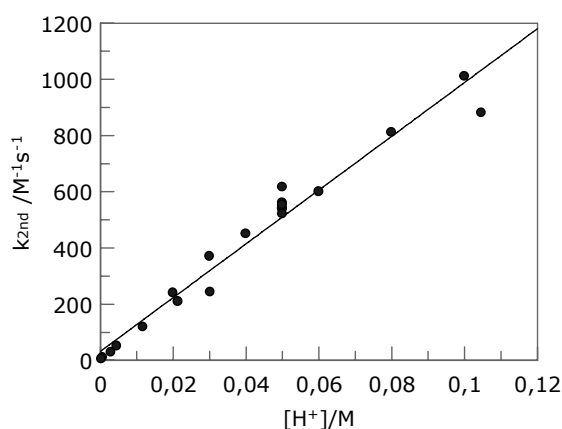


Figura 3.5.2.2-15: Representación de las k_{2nd} obtenidas en todas las experiencias frente a la concentración de protones.

El valor de la pendiente obtenido en este ajuste permite obtener un valor para la constante catalítica $k_{H_3O^+}$ totalmente coincidente con el obtenido con las experiencias realizadas en medio ácido perclórico.

$$k_{H_3O^+} = (9,6 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

La representación de k_{2nd} frente al pH, Figura 3.5.2.2-16, nos muestra que la constante de velocidad se va haciendo muy pequeña al aumentar el pH, por lo

que dicha reacción en medios neutros o básicos, en ausencia de catalizadores, va a transcurrir con velocidades moderadas y para ser estudiadas se tendría que utilizar otros métodos espectrofotométricos convencionales. En esta figura la línea continua se obtiene suponiendo un valor de $k_0 \approx 0$.

Los valores de las pendientes que se muestran en la Tabla 3.5.2.2-16 podrían permitir calcular la constante catalítica de cada uno de los ácidos utilizados para la preparación de las disoluciones tampón:

$$k_{2nd} = k_{H_2O} [H_2O] + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{HAi} f_{HAi} [HAi]_T$$

$$Pdte. = k_{HAi} f_{HAi}$$

En el caso del ácido dicloroacético el valor de la constante catalítica obtenida como valor medio de los resultados presentados en la Tabla 3.5.2.2-11 sería: $k(Cl_2CHCOOH) = 787 \pm 54 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, este valor coincide bastante bien, dentro del error experimental, con la pendiente de la representación de: Pdte. vs f_{HAi} , Figura 3.5.2.2-17.

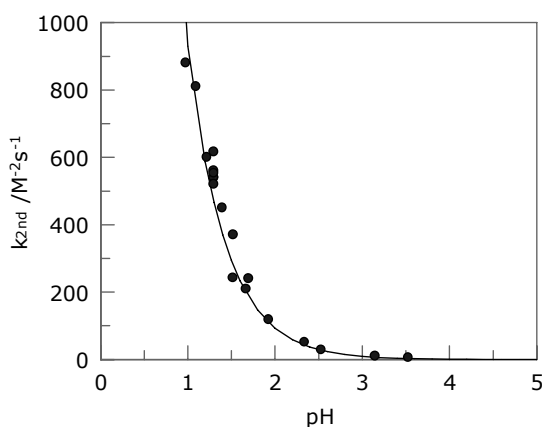


Figura 3.5.2.1-16: Representación de k_{2nd} obtenidas en todas las experiencias frente al pH.

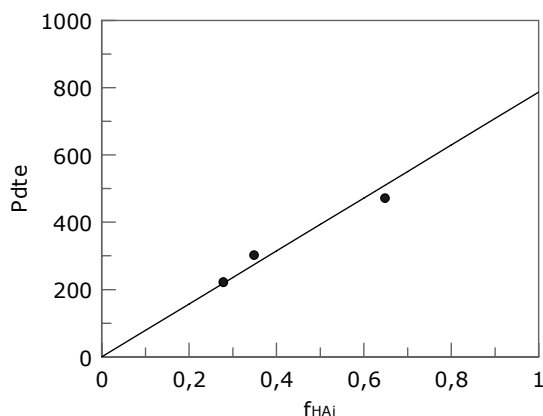


Figura 3.5.2.2-17: Representación Pdte vs. f_{HAi} para $Cl_2CHCOOH/Cl_2CHCOO^-$.

Para el caso del ácido monocloroacético las constantes catalíticas son pequeñas y los valores presentados en la Tabla 3.5.2.2-11 muestran una tendencia, dado que no se mantienen constantes aumentando a medida que disminuye la concentración de ácido libre.

Los valores de las pendientes que se recogen en la Tabla 3.5.2.2-11 varían muy poco al modificarse la composición del tampón, disminuyendo el valor de la pendiente a medida que disminuye la fracción de ácido libre y la representación de estos datos, Figura 3.5.2.2-18, muestra un línea casi horizontal a partir de la cual no es posible calcular un valor válido para esta constante catalítica. Los valores de k_{HAi} presentados en la Tabla 3.5.2.2-11 muestran claramente una tendencia creciente, lo que nos indica que no se puede calcular directamente la constante catalítica como valor medio de estos valores.

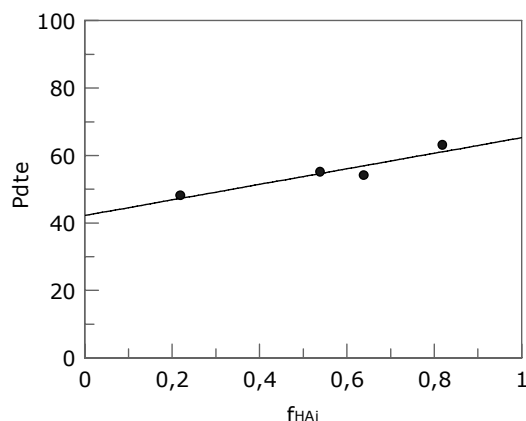


Figura 3.5.2.2-18: Representación Pdte vs. f_{HAI} para $\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-$.

Los resultados experimentales cuando se utiliza ácido monocloroacético y ácido metoxiacético muestran un aumento de la constante de velocidad al aumentar la concentración total del tampón y, este aumento es cada vez menor a medida que aumenta el pH. Sin embargo, los aumentos de la velocidad con la concentración son relativamente pequeños y esto hace que el tratamiento habitual para el cálculo de constantes catalíticas utilizando representaciones secundarias no conduzcan a buenos resultados, por lo que con los datos disponibles no es posible dar, para estas dos especies, constantes catalíticas de garantía.

En la bibliografía se ha encontrado información de reacciones de oxidación de haluros como Br^- y I^- con HOCl o con N-cloraminas, sin embargo no se ha encontrado información sobre reacciones de oxidación de Cl^- . Los resultados presentados en este trabajo para el estudio de la reacción de oxidación de Cl^- con $^t\text{BuOCl}$: orden de reacción uno con respecto a la concentración de cada una de las especies reactivas, dependencia compleja de la constante de velocidad con el pH y, reacción catalizada por ácidos y bases..., son similares a los obtenidos para la reacción de oxidación de Br^- con esta especie, por lo que permite establecer el mismo mecanismo de reacción para justificar los resultados experimentales.

4 EPÍLOGO

4. EPÍLOGO

En este capítulo se pretende resumir y destacar los aspectos más relevantes de los trabajos realizados en la presente tesis, englobándolos dentro del conocimiento que hemos adquirido del tema e insertando nuestros resultados en el esquema general de las reacciones de N-cloración (formación, estabilidad, reactividad y descomposición de N-clorocompuestos).

En los capítulos anteriores se han resumido los resultados obtenidos en los estudios cinéticos realizados utilizando cuatro agentes clorantes diferentes: HOCl, NCS, ^tBuOCl y NCNMPT en distintos procesos reactivos.

Los resultados cinéticos de las 23 reacciones estudiadas se han presentado en 4 capítulos. En los capítulos 3.2 y 3.3 se han presentado los estudios de formación de N-clorobencilamina y de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina respectivamente, con los distintos agentes clorantes. En los capítulos 3.4 y 3.5 se han presentado los estudios realizados de las reacciones con NCNMPT y ^tBuOCl respectivamente, con distintos compuestos orgánicos nitrogenados y con diferentes iones.


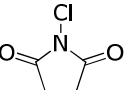

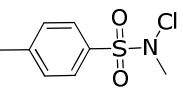
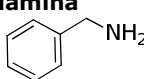
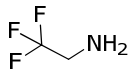
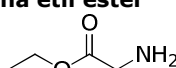
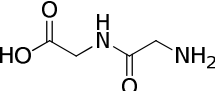
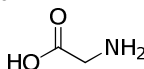
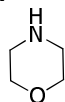
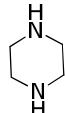

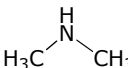
Al final de cada estudio se ha realizado una pequeña discusión de la reacción estudiada y, en este capítulo 4, se tratará de dar una visión más general de todas las reacciones estudiadas agrupándolas de acuerdo con el tipo de reacción:

- Formación de N-cloraminas.
- Reacción de oxidación de haluros.
- Hidrólisis de agentes clorantes.

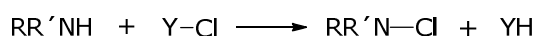
Formación de N-cloraminas

A lo largo de esta tesis se han presentado los resultados obtenidos en el estudio cinético de 17 reacciones de formación de N-cloraminas orgánicas, utilizando 10 compuestos orgánicos nitrogenados y cuatro agentes clorantes: HOCl, NCS, ^tBuOCl y NCNMPT. Las reacciones estudiadas se muestran en la Tabla 4-1, donde se incluyen los valores de las constantes de velocidad de orden dos ($M^{-1}s^{-1}$) obtenidas a partir de los mecanismos de reacción propuestos para interpretar los resultados experimentales.

Tabla 4-1: Constantes de velocidad de orden dos ($M^{-1}s^{-1}$) obtenidas esta tesis.

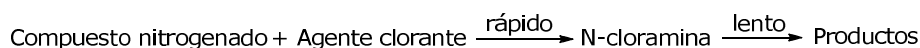
	$k/M^{-1}s^{-1}$			
	HOCl 	NCS 	<i>t</i> BuOCl 	NCNMPT 
Bencilamina 	$5,2 \times 10^7$	$4,3 \times 10^5$	1×10^7	$3,6 \times 10^3$
2,2,2-trifluoroetilamina 		7	154	0,08
Glicina etil ester 				13
Glicilglicina 				17
Glicina 			$0,58 \times 10^7$	$1,4 \times 10^3$
Metilamina H_3C-NH_2				5×10^4
Morfolina 				$2,4 \times 10^3$
Piperazina 				$3,65 \times 10^4$
Piperidina 				$1,2 \times 10^6$
Dimetilamina 			$6,8 \times 10^7$	10×10^4

En todos los casos el estudio espectrofotométrico de reactivos y mezcla de reacción así como los estudios iodométricos han permitido establecer que cuando se hace reaccionar un compuesto orgánico nitrogenado ($RR'NH$) con un agente clorante ($Y-Cl$) que contenga un átomo de Cl^+ , tiene lugar la formación de una N-cloramina en un proceso que se puede escribir de forma general de acuerdo con la siguiente ecuación:

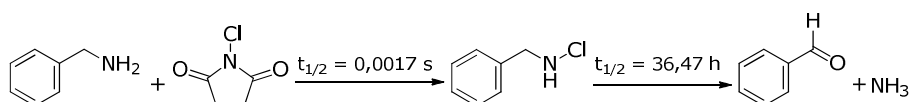


Esta reacción de formación es, en todos los casos estudiados, un proceso rápido aunque la velocidad de la reacción depende de las condiciones experimentales: pH, temperatura, catalizadores... Se ha comprobado también que las N-cloraminas formadas sufren procesos de descomposición con velocidades mucho más lentas en comparación con su velocidad de formación, por lo que ambos procesos pueden estudiarse de forma separada si se dispone del equipamiento experimental adecuado.

De acuerdo con lo anterior, el proceso global que tendría lugar puede representarse mediante el siguiente esquema general:



Como ejemplo en el caso de la reacción de la bencilamina con NCS, a $25^\circ C$ y concentraciones de $10^{-3} M$ para ambos reactivos, los tiempos de vida media ($t_{1/2}$) a pH=10,60 serían los siguientes:

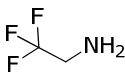
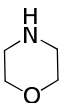
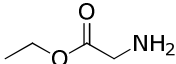
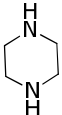
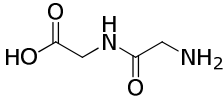
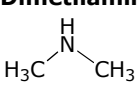
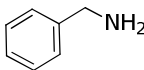

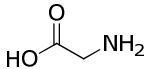


El $t_{1/2}$ para la formación de la N-clorobencilamina ha sido calculado a partir del valor experimental obtenido en esta tesis doctoral mientras que el $t_{1/2}$ de descomposición de la N-clorobencilamina es un valor bibliográfico¹²⁷.

Resultados similares se encuentran en el estudio de las 17 reacciones estudiadas, lo que confirma este esquema general y la posibilidad de estudiar de forma independiente ambos procesos. En esta tesis doctoral la mayor parte de la información obtenida se refiere al proceso de formación de N-cloraminas.

Los compuestos orgánicos nitrogenados estudiados se pueden separar en dos grupos: los que poseen un grupo amino primario (RNH_2) y los que poseen un grupo amino secundario ($\text{RR}'\text{NH}$), Tabla 4-2.

Tabla 4-2: Compuestos orgánicos nitrogenados estudiados.

RNH_2		$\text{RR}'\text{NH}$	
	pKa		pKa
2,2,2-Trifluoroetilamina 	5,70	Morfolina 	8,55
Glicina etil ester 	7,75	Piperazina 	9,73
Glicilglicina 	8,25	Dimetilamina 	10,78
Bencilamina 	9,37	Piperidina 	11,12
Glicina 	9,68		
Metilamina $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	10,72		

Desde el punto de vista de los estudios cinéticos, el conocimiento de las características ácido-base de los compuestos nitrogenados es importante porque permiten establecer la relación de concentraciones de amina libre y amina protonada existentes en el medio, dependiendo de las condiciones experimentales: temperatura, fuerza iónica y sobre todo pH.

Los estudios realizados en esta tesis han permitido obtener unos resultados cinéticos cuya interpretación permite establecer que la reacción

transcurre preferentemente por reacción de la amina libre con el agente clorante correspondiente.

En las Figuras 4-1 y 4-2 se muestra la variación de la concentración de amina libre frente al pH para los distintos compuestos nitrogenados estudiados. Si esta especie es la especie reactiva, la velocidad de la reacción debe aumentar al aumentar el pH cuando se trabaja a un pH menor que el pK_a de la amina y se tiende a un valor de velocidad constante cuando se realizan los experimentos a un $pH > pK_a$. En este razonamiento, no se tiene en cuenta cual es el comportamiento del agente clorante frente al pH que como se verá en algunos casos influye de forma importante.

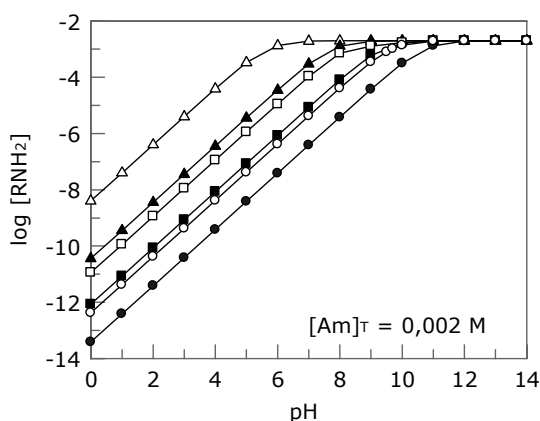


Figura 4-1: Variación de la $[RNH_2]$ con el pH. ● metilamina, ○ glicina, ■ bencilamina, □ glicilglicina, ▲ glicina etil ester, △ 2,2,2-trifluoroetilamina.

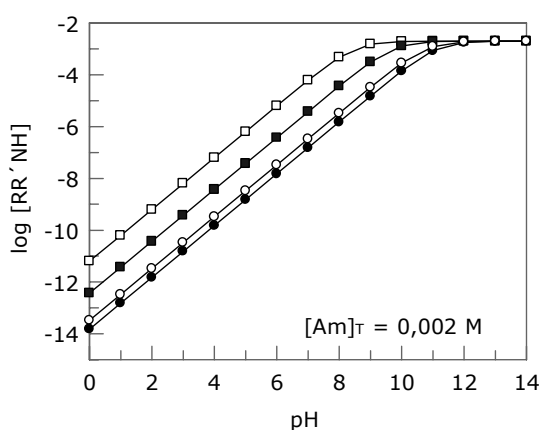


Figura 4-2: Variación de la $[RR'NH]$ con el pH. ● piperidina, ○ dimetilamina, ■ piperazina, □ morfolina.

Hall²⁰⁶, ha publicado un estudio en el que se muestra la relación entre las características ácido-base de las aminas con las características estructurales de los distintos sustituyentes unidos al nitrógeno del grupo amino, llegando a establecer las siguientes ecuaciones empíricas que resumen el comportamiento de las aminas primarias, secundarias y terciarias.

$$\text{Aminas primarias : } pK_a = 13,23 - 3,14 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas secundarias : } pK_a = 12,13 - 3,23 \Sigma \sigma^*$$

$$\text{Aminas terciarias : } pK_a = 9,61 - 3,30 \Sigma \sigma^*$$

En donde σ^* es un parámetro característico de los sustituyentes y, es una medida de la capacidad de atracción de electrones por parte de estos, siendo el efecto puramente polar ya que este se transmite a través de la cadena alifática.

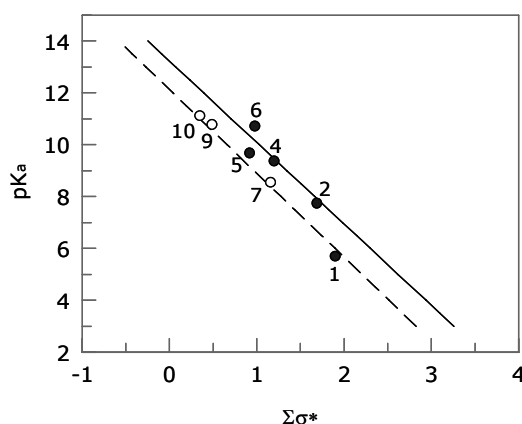


Figura 4-3: Representación del pK_a vs. $\Sigma \sigma^*$. ● grupo RNH_2 , ○ grupo $RR'NH$. (1-2,2,2-trifluoroetilamina, 2-glicina etil ester, 4-bencilamina, 5-glicina, 6-metilamina, 7-morfolina, 9-dimetilamina, 10-piperidina).

En la Figura 4-3 se han representado las ecuaciones de Hall junto con los valores correspondientes a ocho de los compuestos nitrogenados que hemos utilizado en los estudios cinéticos pudiendo observarse que se ajustan relativamente bien a las ecuaciones de Hall, destacando únicamente la desviación que se observa en el caso de 2,2,2-trifluoroetilamina (para esta amina se ha encontrado un comportamiento cinético anómalo).

Estas mismas ecuaciones se pueden utilizar para obtener valores del término $\Sigma\sigma^*$ para las otras dos aminas (glicilglicina y piperazina), para las que no disponemos de valores bibliográficos.

Una relación similar ha sido establecida por Antelo²⁵⁶ entre el pK_a de seis N-cloraminas secundarias y el parámetro $\Sigma\sigma^*$.

$$pK_a (\text{cloramina}) = -2,78 \Sigma\sigma^* + 12,13$$

De acuerdo con esta ecuación y teniendo en cuenta la relación de Hall para aminas secundarias, se puede establecer una relación entre el pK_a de la cloramina y el pK_a del compuesto nitrogenado que da lugar a la N-cloramina.

$$pK_a (\text{cloramina}) = pK_a (\text{amina}) + 0,45 (\sigma_{R1}^* + \sigma_{R2}^*) - 10,07$$

Donde σ_{R1}^* y σ_{R2}^* son los parámetros de Taft de los sustituyentes no hidrogenados de las aminas.

Una relación similar ha sido obtenida para compuestos aminos primarios en la tesis doctoral de M. Parajó⁹.

$$pK_a (\text{cloramina}) = -0,49 \Sigma\sigma^* + 1,87$$

$$pK_a (\text{cloramina}) = 0,16 pK_a (\text{amina}) - 1,40$$

Por otra parte, los 4 agentes clorantes tienen en común la presencia de un átomo de cloro en un estado de oxidación +1, Cl^+ . Este tipo de especies son altamente reactivas y tienen un gran poder oxidante pero, a pesar de esto, los 4 agentes clorantes utilizados presentan características diferentes: en dos de ellos, HOCl y tBuOCl el átomo de Cl está unido a un átomo de O y, en los otros dos, NCS y NCNMP, el átomo de Cl está unido a un átomo de N.

Otra diferencia importante entre los 4 agentes clorantes es su comportamiento ácido-base. El HOCl es un ácido débil con un $pK_a=7,54$ por lo que a $pH < pK_a$ predominará la forma HOCl mientras que a $pH > pK_a$ estará bajo la forma de ClO^- . En el caso de la NCS se ha encontrado un valor teórico de $pK_a=-2,78$ pero para los otros agentes clorantes no se dispone de un valor, se sabe en concordancia con otros resultados que ha de ser muy pequeño.

Al realizar los estudios cinéticos de estas reacciones de cloración con estas especies se encuentran comportamientos similares, dado que con todos ellos va a tener lugar la formación de una N-cloramina. Sin embargo, las velocidades de

reacción y los mecanismos a través de los cuales transcurren estas reacciones van a estar muy condicionados con el tipo de enlace O—Cl ó N—Cl existente en las moléculas clorantes.

Para la reacción de formación de la N-clorobencilamina, que es la única que se ha estudiado con los cuatro agentes clorantes, las constantes de velocidad obtenidas a partir del mecanismo propuesto en cada caso están ordenadas de la siguiente forma, Tabla 4-3:

$$k_{\text{HOCl}} > k_{\text{tBuOCl}} > k_{\text{NCS}} > k_{\text{NCNMPT}}$$

En la Tabla 4-3 se recogen los valores calculados para los tiempos de vida media para estas reacciones a dos valores de pH, pH=4 y pH=7. Se puede observar para cada valor de pH que el $t_{1/2}$ para los diferentes agentes clorantes aumenta en sentido inverso al observado en las constantes de velocidad de segundo orden.

$$t_{1/2} \text{ HOCl} < t_{1/2} \text{ tBuOCl} < t_{1/2} \text{ NCS} < t_{1/2} \text{ NCNMPT}$$

Tabla 4-3: Tiempos de vida media a diferentes valores de pH, formación de N-clorobencilamina. T=25 °C. $[\text{Am}]_{\text{T}}=10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Am}]_{\text{T}} > 10[\text{Agente clorante}]$

Agente clorante	$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$	
		pH=4	pH=7
HOCl	$5,2 \times 10^7$	3,15 s	0,0032 s
tBuOCl	1×10^7	16,25 s	0,016 s
NCS	$4,3 \times 10^5$	6,3 min	0,38 s
NCNMPT	$3,6 \times 10^3$	12,54 h	45,33 s

La variación de la constante de velocidad con el pH para cada una de las reacciones de formación de N-clorobencilamina estudiadas se muestra en la Figura 4-4.

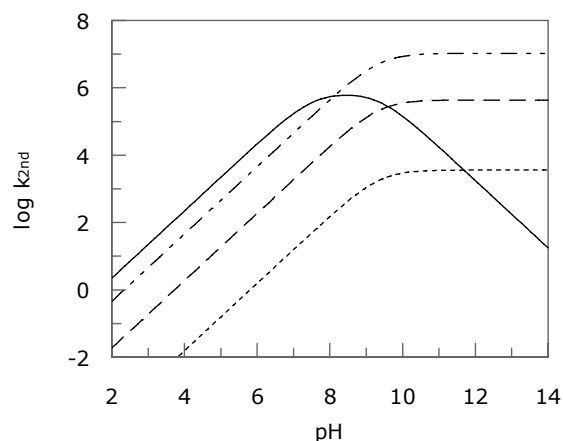


Figura 4-4: Dependencia de la constante de velocidad con el pH, reacciones de formación de N-clorobencilamina a 25 °C.

———— HOCl — — — NCS — - - - t BuOCl NCNMPT

La reacción de formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina se ha estudiado con tres agentes clorantes y las constantes de velocidad obtenidas a partir del mecanismo propuesto en cada caso están ordenadas de la siguiente forma:

$$k_{t\text{BuOCl}} > k_{\text{NCS}} > k_{\text{NCNMPT}}$$

Este comportamiento es el mismo que se ha encontrado en el estudio de la reacción de formación de N-clorobencilamina, tanto en la relación de las constantes de velocidad de orden dos como en el tiempo de vida media a pH=4 y 7, como indican los valores que se muestran en la Tabla 4-4.

$$t_{1/2} \text{ } t\text{BuOCl} < t_{1/2} \text{ NCS} < t_{1/2} \text{ NCNMPT}$$

Tabla 4-4: Tiempos de vida media a diferentes pH, formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina. T=25 °C, $[\text{Am}]_{\text{T}}=10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Am}]_{\text{T}} > 10[\text{Agente clorante}]$.

Agente clorante	$k/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$	
		pH=4	pH=7
t BuOCl	154	3,83 min	4,73 s
NCS	6,8	1,40 h	1,73 min
NCNMPT	0,08	123,05 h	2,53 h

La variación de la constante de velocidad con el pH para cada una de las reacciones de formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina estudiadas se muestra en la Figura 4-5.

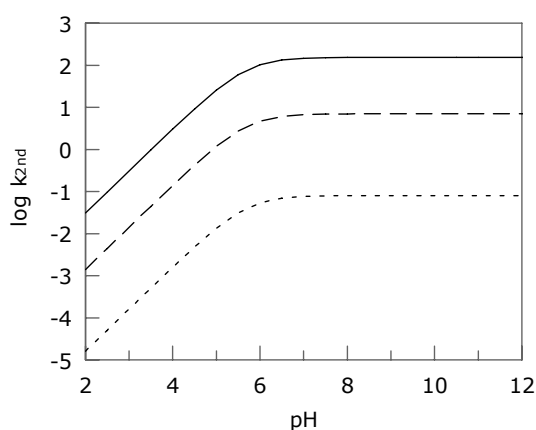


Figura 4-5: Dependencia de la constante de velocidad con el pH, reacciones de formación de N-cloro-2,2,2-trifluoroetilamina a 25 °C.

———— ^tBuOCl — — — NCS - - - - NCNMPT

En las reacciones de formación de las otras 8 N-cloraminas con los cuatro agentes clorantes se deberían obtener resultados similares. Sin embargo, en esta tesis no se han realizado los estudios cinéticos de todas estas reacciones, pero se han estudiado las reacciones de formación de N-cloroglicina y N-clorodimetilamina con dos agentes clorantes: ^tBuOCl y NCNMPT, y se han encontrado valores bibliográficos para las reacciones de formación de estas N-cloraminas con HOCl y NCS, por lo que en estos casos se pueden comparar los resultados obtenidos y comprobar si sigue cumpliéndose las mismas tendencias en cada caso.

En las Tablas 4-5 y 4-6 se resumen los valores de las constantes de velocidad de orden dos para las reacciones de glicina y de dimetilamina con los diferentes agentes clorantes así como los tiempos de vida media calculados a pH=4 y 7. La variación de la velocidad de la reacción de formación de estas N-cloraminas con el pH para cada agente clorante se muestran en las Figuras 4-6 y 4-7.

Tabla 4-5: Constantes de velocidad de orden dos y tiempos de vida media, formación de N-cloroglicina. T=25 °C, $[Am]_T=10^{-3}$ M, $[Am]_T>10[Agente\ clorante]$.

Agente clorante	$k/M^{-1}s^{-1}$	$t_{1/2}$	
		pH=4	pH=7
HOCl	5×10^7 ³⁴	6,64 s	0,0086 s
^t BuOCl	$5,8 \times 10^6$	57,2 s	0,057 s
NCS	$6,3 \times 10^5$ ¹²³	8,78 min	0,53 s
NCNMPT	$1,4 \times 10^3$	65,83 h	3,95 min

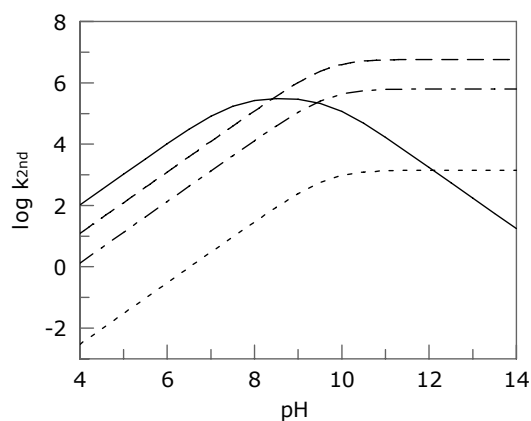


Figura 4-6: Dependencia de la constante de velocidad con el pH para las reacciones de formación de N-cloroglicina a 25 °C.

—— HOCl - - - NCS - - - ^tBuOCl - - - - NCNMPT

Tabla 4-6: Constantes de velocidad de orden dos y tiempos de vida media, formación de N-clorodimetilamina. T=25 °C, $[Am]_T=10^{-3}$ M, $[Am]_T>10[Agente\ clorante]$.

Agente clorante	$k/M^{-1}s^{-1}$	$t_{1/2}$	
		pH = 4	pH = 7
HOCl	5×10^8 ⁴³	8,35 s	0,011 s
^t BuOCl	$6,2 \times 10^7$	1,12 min	0,067 s
NCS	$1,5 \times 10^7$ ¹¹⁶	4,43 min	0,27 s
NCNMPT	1×10^5	11,61 h	41,8 s

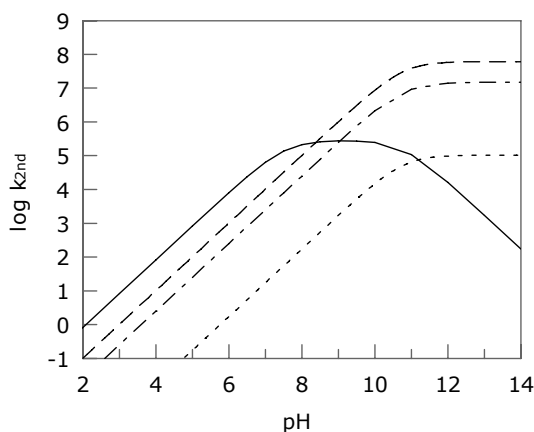


Figura 4-7: Dependencia de la constante de velocidad con el pH para la reacción de formación de N-clorodimetilamina a 25 °C.

— HOCl - - - NCS — — — tBuOCl - - - - NCNMPT

Los valores recogidos en las Tablas 4-5 y 4-6 permiten confirmar el orden esperado para las constantes de velocidad de orden dos y para los tiempos de vida media para las reacciones de formación de N-cloraminas con estos cuatro agentes clorantes.

$$k_{\text{HOCl}} > k_{\text{tBuOCl}} > k_{\text{NCS}} > k_{\text{NCNMPT}}$$

$$t_{1/2 \text{ HOCl}} < t_{1/2 \text{ tBuOCl}} < t_{1/2 \text{ NCS}} < t_{1/2 \text{ NCNMPT}}$$

En las Tablas 4-7 y 4-8 se resumen los valores obtenidos para los tiempos de vida media a pH= 4 y 7 respectivamente, para las reacciones de cloración de los 10 compuestos orgánicos nitrogenados utilizados en este trabajo con los diferentes agentes clorantes. Estos valores calculados a los distintos valores de pH se han obtenido a partir de la constante de velocidad de orden dos a 25 °C, considerando una concentración de amina del orden de 10^{-3} M, al menos diez veces superior a la concentración del agente clorante, y utilizando la expresión para la velocidad de reacción de orden dos deducida en el mecanismo de reacción propuesto en cada caso.

En estas tablas también se han incluido los valores para la reacción de cloración de la glicina y dimetilamina con HOCl y NCS que se han obtenido a partir de las constantes de velocidad de orden dos encontradas en la bibliografía.

Tabla 4-7: Tiempos de vida media, a pH=4, para la reacción de formación de N-cloraminas con diferentes agentes clorantes.

t_{1/2} (pH=4)						
		pKa	HOCl	^tBuOCl	NCS	NCNMPT
RNH₂	2,2,2-Trifluoroetilamina	5,70		3,83 min	1,40 h	123,03 h
	Glicina etil ester	7,75				83,30 h
	Glicilglicina	8,25				201,42 h
	Bencilamina	9,37	3,15 s	16,25 s	6,30 min	12,54 h
	Glicina	9,68	6,64 s	57,20 s	8,78 min	65,83 h
	Metilamina	10,72				20,22h
RR'NH	Morfolina	8,55				2,83 h
	Piperazina	9,73				2,83 h
	Dimetilamina	10,78	8,35 s	1,12 min	4,43 min	11,60 h
	Piperidina	11,12				2,12 h

Tabla 4-8: Tiempos de vida media, a pH=7, para la reacción de formación de N-cloraminas con diferentes agentes clorantes.

t_{1/2} (pH=7)						
		pKa	HOCl	^tBuOCl	NCS	NCNMPT
RNH₂	2,2,2-Trifluoroetilamina	5,70		4,73 s	1,73 min	2,53 h
	Glicina etil ester	7,75				5,89 min
	Glicilglicina	8,25				12,76 min
	Bencilamina	9,37	0,0032 s	0,016 s	0,38	0,76 min
	Glicina	9,68	0,0086 s	0,057 s	0,53 s	3,96 min
	Metilamina	10,72				1,21 min
RR'NH	Morfolina	8,55				10,54 s
	Piperazina	9,73				10,22 s
	Dimetilamina	10,78	0,011 s	0,067 s	0,27 s	41,77 s
	Piperidina	11,12				7,62 s

Como consecuencia de estos estudios cinéticos se puede ver que los tiempos de vida media de formación de estas N-cloraminas son mayores que 2 milisegundos, y a pH=4 las reacciones son más lentas que a pH=7.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados, la velocidad de reacción tiende un valor constante a valores de pH por encima del pK_a de cada compuesto nitrogenado y, en estas condiciones el tiempo de vida media es menor cuanto mayor sea el pK_a de la amina. Es decir, conociendo el pK_a de la amina, se puede prever cual va a ser el comportamiento cinético y también prever cual va a ser la velocidad de la reacción de acuerdo con las condiciones de pH en las que se realice el estudio.

Son procesos rápidos por lo que para el estudio de esas reacciones es necesario disponer de la técnica adecuada. El aumento de la temperatura aumenta la velocidad de reacción por lo que si se aumenta la temperatura podría llegar a no ser posible el seguimiento de la reacción por esta técnica.

En las discusiones realizadas en los capítulos anteriores se ha comprobado si los resultados experimentales cumplen unas determinadas relaciones estructura-

reactividad, lo que ha permitido justificar el mecanismo de reacción propuesto. Para poder establecer estas relaciones ha sido necesario utilizar valores bibliográficos, para la reacción de compuestos orgánicos nitrogenados que poseen un grupo amino primario o un grupo amino secundario, con los distintos agentes clorantes utilizados en esta tesis. Los valores utilizados en estas relaciones de energía libre se encuentran recogidos en las siguientes tablas:

Agente clorante	Tabla	Capítulo
HOCl	2.4.3-3	2
NCS	3.2.2-11	3
^t BuOCl	3.5.1.4-1	5
NCNMPT	3.4.1-31 y 3.4.1-32	4

En estas tablas de valores se recogen los valores obtenidos en esta tesis y los valores referenciados que han sido obtenidos en condiciones similares a las utilizadas en este trabajo. Con ^tBuOCl y con NCNMPT no se han encontrado estudios cinéticos de sus reacciones con compuestos orgánicos nitrogenados por lo que, no se ha podido comparar nuestros resultados con resultados obtenidos por otros autores.

En la Figura 4-8 se van a comparar cada una de las relaciones estructura-reactividad: relación de Brønsted, relación de Taft y las relaciones nucleofílicas de Swain-Scott y de Ritchie, que se han establecido en cada uno de los capítulos anteriores para cada agente clorante.

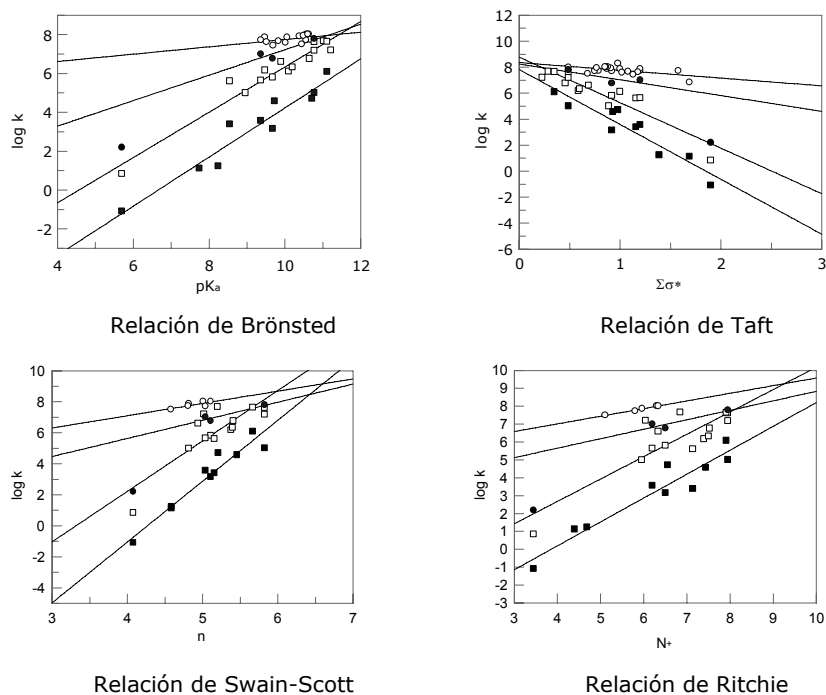


Figura 4-8: Relaciones estructura-reactividad. ○ HOCl, □ NCS, ● ^tBuOCl, ■ NCNMPT.

Estas representaciones, para las reacciones de formación de N-cloraminas con distintos agentes clorantes, muestran dos tendencias en el comportamiento de acuerdo con el agente clorante así, las reacciones en las que el átomo de Cl está unido a un átomo de O presentan una misma tendencia y las otras dos reacciones en las que el átomo de Cl está unido al átomo de N tienen también un mismo comportamiento entre sí. Sin embargo, es importante destacar que el punto correspondiente a la 2,2,2-trifluoroetilamina en su reacción con ^tBuOCl no sigue la misma tendencia que las otras aminas con este agente clorante.

Esta desviación en el comportamiento de la 2,2,2-trifluoroetilamina, en la reacción con ^tBuOCl, justifica que el mecanismo de reacción que se ha propuesto y que permite justificar los resultados experimentales sea diferente al mecanismo de reacción propuesto para la reacción de las otras aminas: bencilamina, glicina y dimetilamina que han sido estudiadas con este mismo agente clorante; de todas ellas, ésta es la que posee el valor del pK_a más bajo por lo que parece razonable suponer que el valor de la constante de velocidad de orden dos que se ha obtenido,

no deban ser incluida en las discusiones de las relaciones estructura-reactividad junto con los valores obtenidos para los otros tres compuestos nitrogenados estudiados.

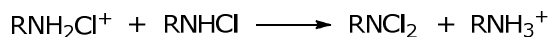
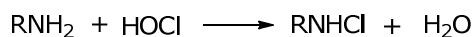
En la discusión de la reacciones de formación de N-cloraminas con NCNMPT, capítulo 3.4, se han comparado los resultados obtenidos con las reacciones de nitrosación de los mismos compuestos nitrogenados con MNTS (N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida); la diferencia de este reactivo con respecto a la NCNMPT es que se sustituye un enlace N—Cl con un enlace N—NO. La buena concordancia en las relaciones estructura-reactividad encontradas con estas dos especies han permitido confirmar el mecanismo propuesto para las reacciones de formación de N-cloraminas. En ambas reacciones se produce un ataque nucleófilo del compuesto nitrogenado sobre el átomo de cloro de la NCNMPT o en su defecto sobre el grupo NO de la MNTS.

Es importante tener presente que en el caso de los compuestos que presentan un grupo amino primario, el proceso de cloración puede complicarse dada la posibilidad de formación de N,N-dicloraminas.

Estudios realizados en el departamento de Química-Física de la USC, han permitido establecer que en la cloración de grupos aminos primarios se produce de forma secuencial los siguientes procesos; un primer proceso que conduce a la formación de una N-cloramina y un segundo proceso, que tiene lugar si todavía existe agente clorante y, que daría lugar a una N,N-dicloramina.



Por tanto, mientras la concentración del reactivo limitante sea el agente clorante, la reacción transcurre en su totalidad formándose en una primera etapa la N-cloramina. Sin embargo, en medios ácidos, $\text{pH} < 3$, puede tener importancia la formación de dicloraminas por reacción de desproporción de monocloraminas. En este caso, los procesos que tendrían lugar serían los siguientes:



Dado que las constantes de protonación son muy bajas, valores del orden de $\text{p}K_H < 2$, por ejemplo en el caso de la metilamina $\text{p}K_H = 1,55$, el proceso de

formación de dicloraminas por descomposición de cloraminas sólo tiene importancia en medios fuertemente ácidos en cuyo caso el estudio cinético de la reacción sería más complejo por superponerse el proceso de formación de cloraminas y su desproporción con velocidades de reacción que pueden llegar a ser competitivas.

En la Figura 4-9 se representa a modo de ejemplo la dependencia de la constante de velocidad con el pH para la reacción de formación de N-clorometilamina⁴³ por reacción del HOCl con metilamina y la desproporción de esta cloramina para dar N,N-diclorometilamina⁹.

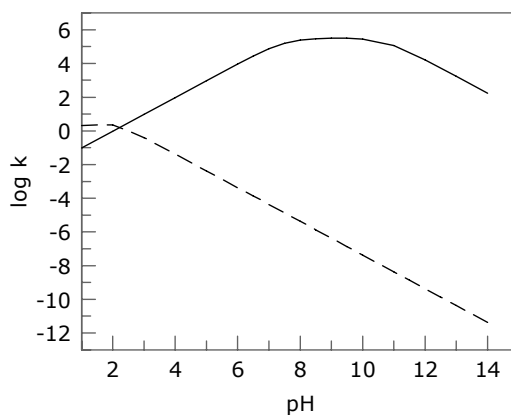


Figura 4-9: Dependencia de la constante de velocidad de formación con el pH.

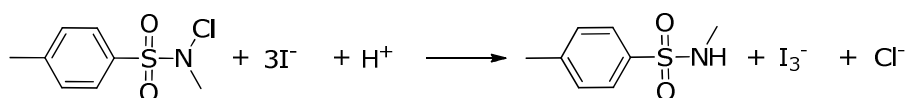
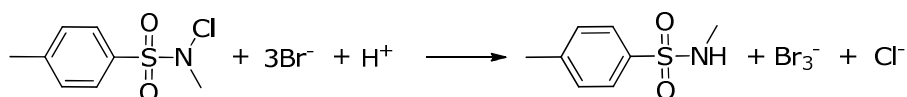
———— N-clorometilamina - - - - N, N-dimetilamina

En nuestro caso, en todas las reacciones estudiadas, la concentración del agente clorante se ha mantenido por lo menos 10 veces menor que la concentración del compuesto nitrogenado y, en las reacciones cinéticas estudiadas, el pH ha sido siempre mayor que 4 por lo que en nuestras condiciones experimentales, el proceso más rápido que ha tenido lugar en el medio es la formación de la monoclорamina y ha podido estudiarse la cinética de dicho proceso sin que se produzcan interferencias debidas a la posible formación de dicloraminas en el medio.

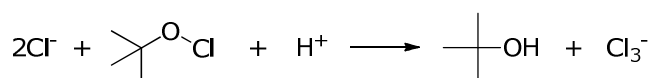
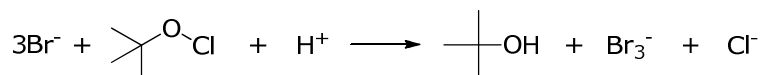
Oxidación de haluros

Las reacciones de los agentes clorantes con los haluros son reacciones de oxidación rápidas y en muchos casos se utilizan para la determinación analítica de los agentes clorantes, dado que cumplen las características: ser rápidas y permitir determinaciones cuantitativas. Por esta razón es importante conocer su cinética para ver cuáles son las mejores condiciones para realizar estas determinaciones.

La información experimental obtenida permite confirmar que en la reacción de NCNMPT con Br^- y con I^- se produce una rápida oxidación de los haluros para obtener el halógeno correspondiente, y si la reacción se realiza en exceso de ion haluro (X^-) se va a formar en un proceso de equilibrio rápido el ion trihaluro correspondiente (X_3^-). Estos iones trihaluros presentan absorptividades molares muy elevadas lo que permite realizar el seguimiento de la reacción utilizando métodos espectrofotométricos. La estequiometría de las reacciones, en exceso de ion haluro, se puede escribir de la forma:



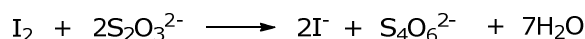
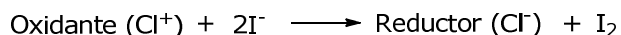
Resultados similares se han obtenido en el estudio de la reacción del $^t\text{BuOCl}$ con Br^- y con Cl^- , comprobándose que se produce la oxidación de los haluros para obtener el halógeno y, si la reacción se realiza en exceso de haluro se va a formar el ion trihaluro correspondiente, de acuerdo con las ecuaciones estequiométricas siguientes.



Tal como se ha indicado en capítulos anteriores, se dispone de información bibliográfica sobre estudios cinéticos de algunas reacciones de haluros con HOCl , CAT , CAB , NCS y algún otro N-clorocompuesto. Los resultados obtenidos en esta tesis son totalmente coincidentes con los bibliográficos en cuanto a la información cinética: orden uno con respecto a la concentración del agente clorante, orden uno con respecto a la concentración del haluro y procesos reactivos en los que tiene gran importancia la catálisis ácido-base. En este sentido se ha comprobado en el estudio de la oxidación del Br^- con $^t\text{BuOCl}$ que se trata de un proceso catalítico en el que las especies utilizadas para el control del pH del medio actúan a su vez como catalizadores de la reacción, determinándose las constantes catalíticas para algunas de estas especies y comprobándose el cumplimiento de la ley de catálisis de Brönsted.

Todos los estudios realizados en esta tesis, así como los bibliográficos, muestran que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la acidez del medio, pudiendo alcanzarse velocidades muy altas, de tal forma que estas reacciones no puedan ser estudiadas cinéticamente mediante la técnica de flujo detenido.

Estas reacciones son utilizadas con frecuencia en distintas aplicaciones. En este sentido las valoraciones iodométricas son una aplicación de esta reacción, formación de triyoduro en exceso de yoduro, cuando a una disolución ácida de yoduro se le añade ClO^- , NCS o cualquier otro N-clorocompuesto cuya concentración se quiera determinar haciendo uso de la reacción:



Descomposición de N-cloraminas e hidrólisis de agentes clorantes

En la presente tesis, los estudios llevados a cabo sobre procesos de descomposición de N-cloraminas y procesos de hidrólisis de agentes clorantes, se han realizado con la finalidad de comprobar características de estas reacciones; en algunos casos bastante documentadas en la bibliografía por lo que el estudio realizado no ha sido demasiado extenso.

El grupo de investigación en donde se han realizado estos trabajos dispone de una amplia información propia del comportamiento de la estabilidad de N-cloraminas, por lo que no se han planteado este tipo de estudios como objetivo de esta tesis. El único estudio realizado ha sido la descomposición de la N-clorobencilamina con el objetivo de:

- comprobar si el orden de magnitud de las constantes de descomposición era similar al de otras descomposiciones de N-cloraminas, cuya información aparecía en la bibliografía y,
- comprobar los datos publicados sobre la reacción de NCS con bencilamina, que hemos interpretado de forma diferente a la interpretación dada en el trabajo original.

Nuestros resultados junto con los resultados disponibles dentro del grupo de investigación, así como otros resultados bibliográficos, demuestran sin lugar a dudas la gran estabilidad de la mayor parte de las N-cloraminas a valores de pH en el entorno de $\text{pH}=7$, con tiempos de vida media de horas o incluso días frente a los tiempos de vida media por debajo de 1 segundo, para el proceso de formación de

estas N-cloraminas. A modo de ejemplo, en la Figura 4-10 se muestra la dependencia de la constante de velocidad con el pH para el proceso de descomposición de algunas N-cloraminas y que ha sido mostrada en el capítulo 3.2.2 (Figura 3.2.2-20).

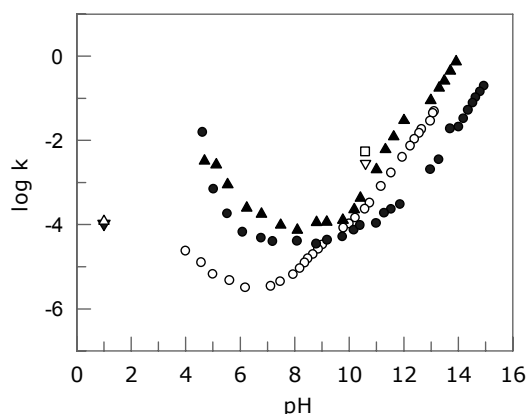
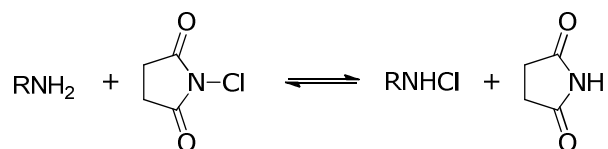


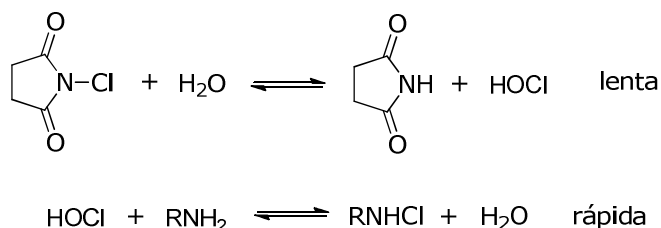
Figura 4-10: Dependencia de la constante de velocidad para el proceso de descomposición de N-cloraminas con el pH a 25 °C. ● N-cloro-sec-butilamina, ○ N-cloro-2-amino-2-metil-1-propanol, ▲ N-cloro-2-amino-1-butanol, □ N-clorobencilamina, ▽ N-cloro-bencilamina (15 °C), ▼ N-cloro-bencilamina, △ N-clorobencilamina.

Otro aspecto que debe tenerse en cuenta en el estudio de las reacciones en las que intervienen especies clorantes es la posibilidad de que estas sufran procesos de hidrólisis; en este sentido, tres de las cuatro especies utilizadas en los trabajos presentados son susceptibles de sufrir hidrólisis en disolución acuosa: $t\text{BuOCl}$, NCS y NCNMPT. Si este proceso se produce se va a formar en el medio de reacción HOCl o ClO^- , por lo que la posterior cloración de compuestos orgánicos nitrogenados presentes podría producirse a través de dos mecanismos de reacción diferentes. En el caso concreto de la NCS, los dos mecanismos que podrían tener lugar serían:

- la reacción directa del agente clorante con el compuesto nitrogenado



- o la reacción de hidrólisis del agente clorante y posterior reacción del HOCl con el compuesto nitrogenado.



La información existente sobre estos procesos de hidrólisis, indican que en medios próximos a pH=7, estas reacciones aunque se producen lo hacen a una velocidad mucho menor que los procesos de cloración, por lo que junto con otras razones puede descartarse que las reacciones de cloración se produzcan a través de un proceso de hidrólisis.

En el caso de la NCS, esta reacción de hidrólisis ha sido referenciada en la bibliografía en los trabajos de Hussain¹⁰², encontrándose que la velocidad del proceso de hidrólisis es siempre menor que la velocidad de los procesos de cloración con NCS y que además, la velocidad de la reacción depende de la concentración del compuesto nitrogenado que se va a clorar, lo cual aporta pruebas sobre el mecanismo de transferencia de cloro desde la NCS al compuesto nitrogenado sin que este proceso se produzca a través de la hidrólisis del agente clorante; los resultados que hemos obtenido son totalmente coincidentes con los bibliográficos.

En el caso de la NCNMPT, no hay datos bibliográficos para su hidrólisis aunque en los trabajos de Hussain¹⁰² se estudia una molécula similar, N-cloro-N-metilbencenosulfonamida, para la que obtienen una constante de hidrólisis de $734,8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que permite también concluir que, para las N-clorosulfonamidas en medio ligeramente ácido la velocidad de la reacción de hidrólisis es mucho menor que la velocidad de formación de N-cloraminas. El resultado que hemos obtenido para la NCNMPT es comparable con los datos bibliográficos que han sido obtenidos con moléculas similares.

Con el fin de minimizar el problema de la hidrólisis de estas especies: ^tBuOCl, NCS y NCNMPT, en los estudios cinéticos que se han llevado a cabo, las disoluciones de estos reactivos se han preparado en acetonitrilo. La utilización de un sistema de mezclado asimétrico rápido, mediante la técnica de flujo detenido, ha permitido obtener mezclas de reacción en disolución acuosa en menos de un milisegundo, con concentraciones de acetonitrilo menores del 3%, garantizándose

así que en el momento de la mezcla el porcentaje de HOCl o ClO^- sea despreciable y, que la presencia del disolvente orgánico tenga escasa influencia sobre el proceso cinético estudiado.

Extrapolación de resultados a situaciones de interés

Estas reacciones: formación de N-cloraminas, oxidación de haluros e hidrólisis de agentes clorantes, son importantes en el medio natural y en los medios biológicos dado que, la presencia de haluros y de compuestos nitrogenados es algo habitual en estos medios y existe la posibilidad de que puedan estar en contacto con disoluciones acuosas que contengan compuestos con Cl^+ , lo cual es habitual en el proceso de cloración de aguas o en la utilización de aguas cloradas en sus distintos usos. Pueden destacarse varias situaciones de interés:

- a) en el agua: de acuerdo con las características físico-químicas es necesario diferenciar las aguas dulces del agua de mar,
- b) en el sistema digestivo humano: nos centraremos principalmente en la saliva y en el jugo gástrico.

El agua es el recurso natural más importante y la base de toda forma de vida. En el agua están presentes numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. La principal característica que diferencia un agua dulce de un agua de mar es su salinidad, es decir, la cantidad total en gramos de sales disueltas por kilogramo de agua; el agua de mar se caracteriza por un alto contenido en sustancias disueltas principalmente sales (aproximadamente 35,45 g/Kg).

En un proceso de potabilización de aguas tendrá lugar la formación de N-cloraminas siempre que en el medio existan compuestos que contengan un grupo amino, primario o secundario, y el proceso de desinfección se realice utilizando Cl_2 , ClO^- o un algún otro compuesto que contenga Cl^+ . Estos compuestos se formarán muy fácilmente y la velocidad de estos procesos dependerá del compuesto nitrogenado presente, del agente clorante y del pH. El agua dulce posee un pH próximo a 7 mientras que el agua de mar posee un valor de pH más alcalino, entorno a 8. En ambos casos las reacciones de formación de estos N-clorocompuestos se completará antes de 1 min, siendo más rápidas al aumentar el pH, Tabla 4-7 y 4-8.

Estas N-cloraminas van a persistir en el medio durante mucho tiempo, ya que el tiempo de vida media del proceso de descomposición de una N-cloramina en un medio con un valor de pH próximo a 7 será de varios días. La velocidad de descomposición de estos compuestos nitrogenados depende del tipo de N-cloramina por ejemplo, las que poseen grupos $-\text{OH}$ poseen un tiempo de vida menor.

En el agua dulce y en el agua de mar no es de esperar la formación de dicloraminas a partir de un proceso de desproporción, ya que este proceso sólo es importante en condiciones de pH ácido. Sin embargo, cuando la concentración de Cl^+ es mayor que la del compuesto amino primario puede formarse la dicloramina tanto en medios ácidos como en medios alcalinos.

Una de las diferencias entre el agua dulce y el agua de mar es la concentración de iones haluros. En el agua de mar²⁹¹, las concentraciones aproximadas son: $\text{Cl}^- \approx 19353 \text{ mg/Kg}$, $\text{Br}^- \approx 67 \text{ mg/Kg}$, $\text{F}^- \approx 1 \text{ mg/Kg}$ y $\text{I}^- \approx 0,06 \text{ mg/Kg}$, mientras que en el agua dulce las concentraciones son mucho menores. Además en el agua dulce²⁹², las concentraciones varían mucho dependiendo del tipo de suelo con que está en contacto este agua: $\text{Cl}^- \approx 4\text{-}200 \text{ mg/l}$, $\text{F}^- \approx 0,05\text{-}2 \text{ mg/l}$, $\text{Br}^- \approx 0,01\text{-}0,2 \text{ mg/l}$, $\text{I}^- \approx 0,001\text{-}0,02 \text{ mg/l}$. En cualquier caso, la presencia de estos iones, aún en cantidades muy pequeñas, en un medio que entre en contacto con especies químicas que contengan Cl^+ conduce a la formación de halógenos y, otros compuestos derivados de las reacciones de los halógenos así formados con los posibles compuestos orgánicos presentes.

En este sentido, en el caso del agua de mar con una presencia de iones Br^- en cantidades de 67 ppm hace que al ponerse en contacto este tipo de aguas con Cl^+ se produzcan con facilidad BrO^- y HOBr , que a su vez reaccionarán con los posibles compuestos que contengan grupos amino formando N-bromaminas. Estas N-bromaminas, en condiciones similares a las N-cloraminas, se descomponen más rápidamente dando lugar a productos más problemáticos en el medio ambiente que los originados por las N-cloraminas.

En el sistema digestivo humano también pueden tener lugar el tipo de reacciones estudiadas en este trabajo.

La saliva es una sustancia involucrada en parte del proceso de digestión, producida por las glándulas salivales cuya composición varía según el tipo de alimentos digeridos, pero se podría decir que su composición es similar a la del plasma. Está compuesta por: agua, iones cloruro, bicarbonato, fosfato, calcio, enzimas, sustancias antimicrobianas y sustancias antibacterianas entre otras. El pH de la saliva es casi neutro ($\text{pH} \approx 6,5$) y, debido a su contenido en HCO_3^- tiene propiedades reguladoras. Todas las propiedades antes indicadas hacen que la saliva tenga un papel importante en la higiene de la boca.

²⁹¹ T. R. Dickson, Química enfoque ecológico, Ed. Limusa S.A, México D. F., p. 231 (1996).

²⁹² J. R. Dojlido, G. A. Best, Chemistry of water and water pollution, Ed. Ellis Horwood Limited, Chichester (England), p. 8 (1993).

Por otra parte, es de esperar que cuando se utiliza como agua de bebida agua clorada esta se pone en contacto con la saliva y, al producirse esta mezcla las especies cloradas presentes van a reaccionar con las especies químicas existentes en la saliva, formándose N-cloraminas o produciéndose oxidaciones de los haluros.

Los alimentos una vez masticados pasan al estómago, donde entran en contacto con el HCl, uno de los componentes del jugo gástrico. El jugo gástrico es un líquido claro segregado en abundancia por numerosas glándulas microscópicas diseminadas por la mucosa del estómago. El jugo gástrico contiene agua, HCl y enzimas. La presencia de HCl hace que el pH del medio tenga un valor entre 1 y 2. Este medio ácido facilita la degradación (hidrólisis) de las proteínas para convertirlas en unidades más pequeñas.

Por tanto, las N-cloraminas formadas rápidamente en la saliva, y dado el poco tiempo de permanencia en la boca, pasan al sistema digestivo sin sufrir otro tipo de reacción. Al llegar al estómago, pH=1-2, pueden sufrir una reacción de desproporción dando lugar a la formación de dicloraminas (incluso puede llegar a formarse tricloraminas). En el proceso de digestión, pueden seguir formándose N-cloraminas primarias que también sufrirán procesos de desproporción.

Además de los procesos de desproporción de N-cloraminas que dan lugar a las dicloraminas, es necesario mencionar la gran inestabilidad de estos compuestos frente a las monocloraminas, por lo que en el estómago también se podrían producir reacciones de descomposición de N,N-dicloraminas.

Estos sistemas, agua, saliva y jugo gástrico, son sólo algunos de los ejemplos del medio natural y de medios biológicos que pueden fácilmente ponerse en contacto con disoluciones acuosas que contengan ClO^- , HOCl o N-cloraminas, por lo que en ellos van a producirse reacciones similares a las que se han estudiado in vitro. La composición, el pH, la presencia de sustancias catalizadoras y la presencia de otros compuestos fácilmente oxidables, harán que estos procesos tengan un comportamiento muy complejo y que sea difícil abordar su estudio de forma directa.

En esta tesis se han mostrado los estudios realizados con cuatro agentes clorantes: HOCl, NCS, $^t\text{BuOCl}$ y NCNMPT. Se ha mostrado la importancia tanto de las reacciones de cloración de compuestos orgánicos nitrogenados, como de las reacciones de oxidación de haluros con estos agentes. Estos procesos tendrán lugar en cualquier proceso de desinfección de agua mediante métodos químicos en los que se utilice cloro o sus derivados como agentes desinfectantes.

De estos cuatro agentes clorantes el más fácil de obtener, almacenar y manipular es el ClO^-/HOCl .

La industria química produce en la actualidad grandes cantidades de cloro gas en instalaciones industriales, por electrolisis de salmuera, utilizando distintos tipos de celdas electroquímicas para su producción. En los procesos de cloración de aguas puede utilizarse directamente el cloro gas o utilizar sus disoluciones acuosas. En las grandes instalaciones de potabilización, que dan abastecimiento a núcleos urbanos importantes, es frecuente la utilización de cloro gas mientras que, en las instalaciones de menor entidad lo habitual es la utilización de cloro en disolución alcalina, dado que estas disoluciones son muy estables y fáciles de manejar. Dado que el agua que se va a suministrar a las poblaciones debe tener un pH entre 6,5 y 7,5, en estas condiciones, el sistema ClO^-/HOCl es el más reactivo.

Una de las ventajas de la utilización de cloro y sus derivados como agentes desinfectantes es su efecto residual, es decir, su persistencia en el agua durante un tiempo de tal forma que garantice la protección del agua de posteriores contaminaciones. Es importante indicar que, si en el agua a clorar existen compuestos que contengan grupos amino, durante el proceso de desinfección se puede producir la formación de N-cloraminas, las cuales por poseer un átomo de Cl^+ pueden actuar también como agentes desinfectantes, aunque sus características y reactividad no sean las mismas que las del agente clorante inicial.

De los cuatro agentes clorantes estudiados, el HOCl es el que produce N-cloraminas con una mayor rapidez. Sin embargo, la dependencia de la constante de velocidad con el pH encontrada para las reacciones de formación de N-cloraminas con HOCl en medios alcalinos indica que, a valores de pH por encima del pK_a del HOCl ($\text{pK}_a=7,54$), la velocidad de estas reacciones disminuye por lo que en medios fuertemente alcalinos las otras especies: $^t\text{BuOCl}$, NCS y NCNMPT, presentan una mayor velocidad de reacción dado que la concentración de la especie activa es máxima mientras que la concentración de HOCl disminuye al aumentar el pH.

Se debe indicar que el mayor inconveniente en la utilización de los otros tres agentes clorantes es su inestabilidad en disolución acuosa lo que dificulta su almacenamiento. Una vez preparadas las disoluciones acuosas de estos agentes clorantes su utilización debe ser inmediata ya que rápidamente se van a producir reacciones de hidrólisis y en ese caso el comportamiento será el mismo que tendría el ClO^- .

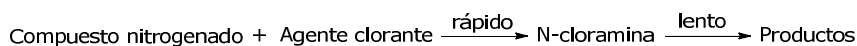
Como conclusión final de toda la información que se ha ido presentando en este epílogo, se debe recalcar la enorme complejidad de las reacciones que tienen lugar tanto en los medios naturales como en los medios biológicos. Los procesos

que se han estudiado en el laboratorio, han sido llevados a cabo en condiciones controladas, muy alejadas de la complejidad del medio natural, por lo que en muchos casos, la aplicación directa de estos al medio natural pueden no ser del todo correcta aunque nos permitan obtener una visión general de lo que sucede en esos medios.

5 CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1. En el estudio de las reacciones entre compuestos orgánicos nitrogenados y agentes clorantes se han realizado estudios espectrofotométricos e iodométricos lo que ha permitido establecer la existencia de dos etapas de reacción bien diferenciadas y que pueden ser estudiadas de forma independiente, pudiendo establecerse que para los 4 agentes clorantes estudiados y las 10 aminas estudiadas la reacción se ajusta siempre de acuerdo con este esquema general:



2. Los estudios cinéticos permiten comprobar que las reacciones de formación de N-cloraminas son de orden uno con respecto a la concentración del reactivo clorante, y de orden uno con respecto a la concentración del compuesto orgánico nitrogenado correspondiente.

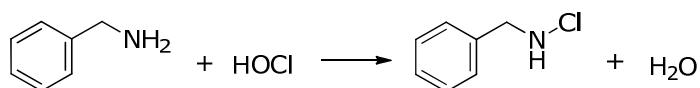
Una situación especial se produce en la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con $t\text{BuOCl}$, en este caso se ha encontrado que la influencia de la concentración de amina sobre la velocidad de la reacción presenta un comportamiento anómalo, determinándose que hay una dependencia con respecto a la concentración de amina que oscila entre orden 1 y 2 según cual sea el pH del medio. Cuando se trabaja a valores de $\text{pH} < \text{pK}_a$, la reacción tiende a una dependencia de orden dos con respecto a la concentración de compuesto nitrogenado cuanto menor sea el pH del medio de reacción.

3. El estudio de las reacciones de formación de N-cloraminas a distintos valores de pH ha permitido comprobar una dependencia compleja de la velocidad con la concentración de protones que puede ser interpretada sobre la base de los equilibrios ácido-base de las especies reactivas (compuesto nitrogenado y agente clorante).
4. En el estudio de la influencia del pH sobre la velocidad de la reacción de bencilamina con ClO^- se ha observado que la reacción presenta una velocidad máxima a un determinado pH (pH_{max}), disminuyendo la velocidad al trabajar por encima o por debajo de este pH máximo.

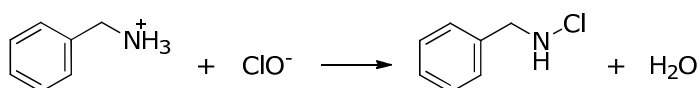
$$\text{pH}_{\text{max}} = \frac{\text{pK HOCl} + \text{pK bencilamina}}{2}$$

Este comportamiento puede ser interpretado mediante dos posibles mecanismos de reacción:

- a) que la reacción esté controlada por un proceso entre especies moleculares:



- b) que la reacción esté controlada por un proceso entre dos especies iónicas



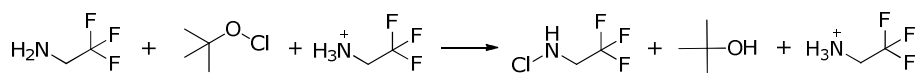
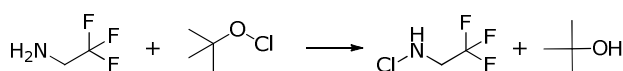
5. La reacción de bencilamina con ClO^- se ha estudiado a 4 temperaturas diferentes en un amplio intervalo de pH, observándose en los 4 casos la misma variación de la velocidad con el pH pero, desplazándose el pH máximo hacia valores de pH más bajos a medida que aumenta la temperatura. Los resultados experimentales permiten comprobar el cumplimiento de la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Eyring, calculándose para cada temperatura la constante del proceso molecular y del proceso iónico con las cuales se obtienen los parámetros de activación para ambos procesos. Estos valores parecen indicar que el proceso se producirá preferentemente a través del mecanismo molecular.

Cálculos teóricos realizados utilizando el programa Gaussian03 y el método DFT por Ángeles Peña, llegan a la misma conclusión de que el mecanismo energéticamente más favorable es el mecanismo molecular.

6. La reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida estaba documentada en la bibliografía y estudiada cinéticamente mediante un método iodométrico. Resultaba evidente que este procedimiento no podía permitir estudiar la formación de N-clorobencilamina, por lo que en esta tesis se realizó el estudio cinético de esta reacción utilizando la técnica espectrofotométrica de flujo detenido, una vez que en los estudios previos se comprobó la formación de N-clorobencilamina en un proceso rápido y posterior descomposición lenta de la misma.
7. Los resultados cinéticos obtenidos para la reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida pueden ser interpretados a través de un mecanismo de

reacción en el que se produce un ataque nucleofílico de la bencilamina sobre el átomo de cloro de la N-clorosuccinimida produciéndose una transferencia de Cl^+ entre ambos centros nitrogenados, siendo las especies que intervienen en esta etapa determinante de la reacción las especies no protonadas de ambos reactivos.

8. Para la reacción de bencilamina con N-clorosuccinimida, se estudió de forma separada el proceso de formación de la N-cloramina y su descomposición, calculando una constante de descomposición del orden de magnitud esperado de acuerdo con la información bibliográfica existente para otras N-cloraminas.
9. Los resultados cinéticos obtenidos en el estudio de las reacciones de bencilamina, glicina y dimetilamina con tert-butilhipoclorito pueden ser interpretados sobre la base de un mecanismo en el que la etapa determinante de la velocidad de reacción es el ataque nucleofílico de estos compuestos sobre el átomo de cloro del tert-butilhipoclorito, proceso en el que tiene lugar la formación de la N-cloramina correspondiente y siendo las especies no protonadas las que intervienen en la etapa determinante de la velocidad de reacción.
10. Los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de 2,2,2-trifluoroetilamina con este agente clorante han hecho proponer un mecanismo de reacción diferente. En este caso, es necesario plantear dos etapas determinantes de la velocidad de reacción debido a que este compuesto presenta unas características más ácidas que los otros compuestos nitrogenados estudiados ($\text{pK}_a = 5,70$) por lo que es posible que la propia amina protonada pueda intervenir como una especie ácida que cataliza el proceso de reacción.



11. Se ha realizado el estudio de la reacción de cloración de 10 compuestos nitrogenados con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida. En todos los casos se han obtenido comportamientos similares, por lo que en todos ellos el mecanismo de reacción que permite justificar los resultados experimentales es el mismo. Se propone un mecanismo de reacción en el que en la etapa determinante de la velocidad de reacción se produce el ataque nucleofílico de

la especie no protonada del compuesto nitrogenado sobre el átomo de cloro de la especie, también no protonada, de la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.

12. Los resultados obtenidos en los estudios realizados con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida permiten establecer el cumplimiento de distintas relaciones estructura-reactividad:

- a) Relación Brönsted: se ha establecido una relación entre el $\log k$ y el pK_a , comprobándose el cumplimiento de esta ecuación con un comportamiento diferente para los compuestos nitrogenados que poseen un grupo amino primario (RNH_2) de los que poseen un grupo amino secundario ($RR'NH$).
- b) Relación de Taft: se ha obtenido una buena linealidad entre el $\log k$ vs. $\Sigma\sigma^*$, para todos los compuestos (RNH_2 y $RR'NH$), lo que permite justificar que se haya propuesto un mismo mecanismo de reacción para todos ellos. Por otra parte, el valor obtenido para la pendiente de esta relación $\rho=-4,2$ nos indica que esta reacción es muy sensible a la polaridad de los sustituyentes y, en general, se puede decir que al aumentar la polaridad de los grupos sustituyentes disminuye el carácter nucleófilo del compuesto nitrogenado y en consecuencia disminuye la constante de velocidad.
- c) Relación de Swain-Scott: la representación de esta relación, $\log k$ vs. n , permite obtener una muy buena linealidad entre los valores representados pero el valor obtenido para la pendiente $s=(3,9 \pm 0,4)$ es mucho mayor que el valor esperado por Swain-Scott para reacciones similares ($s=0,6-1,2$). Esto es debido a la que el parámetro nucleofílico n está definido para reacciones nucleofílicas sobre un átomo de carbono y no sobre un átomo de cloro. A pesar de esto, la comparación entre el valor esperado y el obtenido, indica la facilidad para la formación del enlace entre el Cl y el nucleófilo en el estado de transición comparándolo con la formación del enlace con el carbono para el cual están definidos los parámetros n .
- d) Relación de Ritchie: la buena linealidad obtenida en la representación del $\log k$ vs. N_+ , pendiente $(1,3 \pm 0,1)$, pone de manifiesto que las reacciones que han sido objeto de estudio en este trabajo son reacciones tipo S_N2 que tienen lugar a través de un mecanismo concertado.

13. En la bibliografía está estudiada la reacción de nitrosación de algunos de estos compuestos orgánicos nitrogenados utilizados con N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida (MNTS). Los resultados de estos estudios se han comparado con los obtenidos en la reacción de formación de N-cloraminas con N-cloro-N-

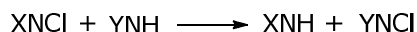
metil-p-toluensulfonamida. Aunque ambas reacciones son diferentes, en las dos se produce un ataque nucleófilo del compuesto nitrogenado sobre el átomo de cloro de la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida o en su defecto sobre el grupo NO de la MNTS, por lo que la buena linealidad en la comparación de las diferentes relaciones estructura-reactividad para las dos reacciones han permitido justificar el mecanismo de reacción propuesto para la cloración de compuestos nitrogenados con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida.

14. En el caso de la reacción con ClO^- sólo se ha estudiado la reacción de formación de N-clorobencilamina y, los resultados obtenidos pueden incluirse dentro de las relaciones estructura-reactividad encontradas en la bibliografía sin que se observen desviaciones.
15. En el caso de la reacción con N-clorosuccinimida, se han analizado simultáneamente los resultados obtenidos en esta tesis doctoral con otros resultados obtenidos en el grupo de investigación del departamento de Química Física de la USC, obteniendo con todo este conjunto de resultados un buen ajuste de los datos a las distintas relaciones estructura-reactividad estudiadas.
16. Se ha comprobado que el comportamiento de la N-clorosuccinimida como reactivo clorante es totalmente similar al de la N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida aunque siempre la constante de velocidad es mayor
17. Los resultados obtenidos en el estudio de la formación de la N-clorobencilamina permiten establecer la siguiente relación para las constantes de velocidad con los distintos agentes clorantes.

$$k_{\text{HOCl}} > k_{\text{tBuOCl}} > k_{\text{NCS}} > k_{\text{NCNMPT}}$$

Considerando datos bibliográficos se ha podido comprobar que esta relación se cumple para todos los compuestos nitrogenados estudiados.

18. Los resultados obtenidos en las reacciones de formación de N-cloraminas con los cuatro agentes clorantes utilizados permiten comprobar la existencia de dos comportamientos cinéticos diferentes. Por una parte, las reacciones en las que el agente clorante posee un átomo de cloro unido al nitrógeno (N-clorosuccinimida y N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida), para las cuales el proceso que tiene lugar es una transferencia directa de Cl^+ entre las dos moléculas nitrogenadas:



Por otra parte, los otros dos agentes clorantes utilizados (HOCl y ${}^t\text{BuOCl}$) poseen un enlace $\text{O}-\text{Cl}$ lo cual tiene como consecuencia que el comportamiento de ambos como clorantes sea parecido y muy diferente a los otros dos clorantes estudiados.

- 19.** Se ha estudiado la cinética de la reacción de oxidación de Br^- y I^- con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración del oxidante y de orden uno con respecto a la concentración del haluro.
- 20.** Se ha estudiado la influencia de la concentración de las disoluciones reguladoras sobre la velocidad de la reacción de oxidación de Br^- y I^- con N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida encontrándose un aumento de la velocidad al aumentar la concentración de la disolución reguladora, lo que ha permitido establecer que en estas reacciones tienen lugar una catálisis ácido-base, determinándose las constantes catalíticas para algunas de las especies utilizadas.
- 21.** Se ha estudiado la cinética de la reacción de oxidación de Br^- y Cl^- con tert-butilhipoclorito encontrándose que la reacción es de orden uno con respecto a la concentración de oxidante y de orden uno con respecto a la concentración de haluro.
- 22.** Se ha estudiado la influencia de la concentración de las disoluciones reguladoras sobre la velocidad de la reacción de oxidación de Br^- y Cl^- con tert-butilhipoclorito encontrándose un aumento de la velocidad al aumentar la concentración de la disolución reguladora, lo que ha permitido establecer que en estas reacciones tienen lugar una catálisis ácido-base, determinándose las constantes catalíticas para algunas de las especies catalizadoras utilizadas y comprobándose que los resultados se ajustan a la ley de catálisis de Brönsted.

ABREVIATURAS

NCS:	N-clorosuccinimida
NCNMPT:	N-cloro-N-metil-p-toluensulfonamida
CAT:	sal sódica de la N-cloro-p-toluensulfonamida (cloramina-T)
CAB:	sal sódica de la N-cloro-bencenosulfonamida (cloramina-B)
BAT:	sal sódica de la N-bromo-p-toluensulfonamida (bromamina-T)
BAB	sal sódica de la N-bromo-bencenosulfonamida (bromamina B)
DCAT:	Dicloramina-T
MNTS:	N-metil-N-nitroso-p-toluensulfonamida
NMPT	N-metil-p-toluensulfonamida

